ÜBER EINE KALTE EMISSION VON ELEKTRONEN AUS METALLEN

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von
Diplom-Physiker Bernhard Jirku

Saarbrücken 1958

Thema:

Über eine kalte Emission von Elektronen aus Metallen.

(Exoelektronenemission)

Eingereicht von:

Dipl.-Phys. Bernhard W. Jirku
Bonn
Junkerstrasse 2o

Saarbrücken, den 4.V.1958

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

4060/61

Tag der Promotion: 21. 10. 58

Herrn Prof. Dr. R. Guillien, Direktor der École Nationale Supérieure d'Electricité et de Mecanique in Nancy, bin ich für das grosse Interesse am Verlauf dieser Arbeit und für seine andauernde Unterstützung zu grösstem Dank verpflichtet.

Herrn Dekan Prof. Dr. H. J. Seemann, Direktor des Instituts für Metallforschung Saarbrücken, habe ich für die freundliche Überlassung von Untersuchungsproben zu danken.

Ich danke ebenfalls Herrn Dr. H. Croon, daß er mir seinen Zähluntersetzer zur Verfügung gestellt hat.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen Seite 1

I. Einleitung 3

II. Einführung 5

1.)Der Elektronenaustritt bei strukturellen Vorgängen (Kramer-Effekt). 5

2.)Die Exoelektronenemission bei Chemisorption an Oberflächen 9

3.)Die Exoemission bei Anregung von hohen energetischen Elektronenzuständen 11

4.)Die Natur der emittierten Teilchen 17

5.)Die Problemstellung 19

III. Die Messapparatur 21

1.)Das Zählen von energieschwachen Teilchen mit dem Spitzenzähler 21

2.)Die Hochvakuumanlage 25

3.)Die Aufdampfvorrichtung 27

4.)Der Einbau des Spitzenzählers 27

IV. Messungen der Exoelektronenemission an mechanisch behandelten Metallen 29

1.)Kristallisation,Erholung und Rekristallisation. 29

2.)Die Messungen der Elektronenemission aus gefeilten Metalloberflächen 31

V. Die Emission von Elektronen aus aufgedampften Metallschichten Seite 36

1.)Die chemische Adsorption 36

2.)Die Herstellung der aufgedampften Schichten 37

3.)Die Zeitkurven der Exoemission aus aufgedampften Schichten 39

4.)Die Abhängigkeit der Exoelektronenemission von der Austrittsarbeit der Metalle. 46

5.)Die Elektronenemission in Zusammenhang mit der kinetischen Energie der Metallelektronen 52

VI. Der Elektronenaustritt bei Temperatur-Erhöhung. 54

1.)Lumineszenz (Kaltes Leuchten) 54

2.)Messung der Glowkurven von Exoelektronen 55

3.)Überblick über den energetischen Ablauf der Exoelektronenemission 59

VII. Die Austrittsenergie der Exoelektronen und ihre Energieverteilung 61

VIII. Zusammenfassung 63

IX. Literaturverzeichnis 66

Verzeichnis der Abkürzungen

At = Index: auf Atome (Ionen) bezogen

a = Madelung'sche Konstante

e_o = Ladung eines Elektrons

E_A = Aktivierungsenergie

$E_A(T)$ = thermische Aktivierungsenergie

E(T) = thermische Energie (eV)

$E_{B,El}$ = Bindungsenergie$_{El}$ = Ablöseenergie$_{El}$

E_E = Anregungsenergie$_{El}$

E_H = Haftstellenenergie (eV) unterhalb der unteren Grenze des Leitungsbandes

E_{kin} = kinetische Energie eines Elektrons

El = Index: auf Elektronen bezogen

h = Planck'sches Wirkungsquantum

I_g = Gesamtemission (Z) oder (Z cm^{-2})

I_o = Anfangsintensität (Z min^{-1})

I = Intensität der Elektronenemission (Z min^{-1})

k = Boltzmann'sche Konstante = $8{,}61 \cdot 10^{-5}$ (eV/Grad)

m_o = Masse eines Elektrons

n_o = Zahl der Haftstellen

n = Zahl der Haftstellen, die mit Elektronen besetzt sind

S = Bindungsenergie$_{At}$ (kcal/g-Atom)

t = Zeit nach Behandlung der Proben

t_n = Zeit bei Beendigung der Elektronenemission

T = Temperatur

U = energetischer Abstand (eV) des Fermi - Niveaus von der unteren Grenze des Leitungsbandes

v = Geschwindigkeit des Kristallwachstums (μ/sec)

V_S = Einsatzspannung (V)

w = Austrittsarbeit (eV)

Φ = Austrittspotential (V)

τ = Abklingzeit (min)

I. Einleitung.

Die Vorgänge in Oberflächen haben seit einiger Zeit in Physik und Technik grosses Interesse gefunden. Von Kramer (2) wurde nun die Möglichkeit aufgezeigt, exotherme Vorgänge in und an Oberflächen durch eine dabei stattfindende langsame Elektronenemission zu untersuchen.

Neben der Emission von Elektronen bei hohen Temperaturen (Glühemission) sind schon seit längerem verschiedene Vorgänge bekannt, bei denen eine kalte Elektronenemission stattfindet. Beim äusseren Photoeffekt zum Beispiel wird eine Oberfläche mit Lichtquanten bestrahlt. Ist deren Energie grösser als die Austrittsarbeit, so werden Elektronen emittiert. Bei der Sekundärelektronenemission wird den Elektronen im Leitungsband durch primäre Elektronen soviel Energie zugeführt, dass sie aus der Oberfläche austreten können. Wenn man mit sehr hohen elektrischen Feldern den Potentialwall der Oberfläche verringert, können Elektronen diesen leichter überwinden, oder durch den Tunneleffekt austreten. Bei diesen Prozessen wird entweder das Austrittspotential herabgesetzt oder den Elektronen soviel Energie zugeführt, dass sie aus der Metalloberfläche austreten können.

In den letzten Jahren wurde nun auch eine Elektronenemission bei strukturellen Prozessen, bei chemischen Reaktionen und aus angeregten Elektronenzuständen stärker diskutiert. Die Untersuchungen begannen allgemein vor 8 Jahren mit der Veröffentlichung von Kramers Arbeit "Der metallische Zustand" (2). Kramer nahm an, dass die Elektronen grundsätzlich durch exotherme Prozesse emittiert werden, und nannte sie daher "Exoelektronen". Inzwischen ist auch bei anderen Arten der Energiezuführung die Exoelektronenemission beobachtet worden. Man kann sagen, dass die Kenntnisse auf diesem Gebiet heute soweit fortgeschritten sind wie bei der Halbleiterforschung in der Anfangszeit.

Während die Emission von Licht und Elektronen aus angeregten Zuständen, das heisst Haftstellen und metastabilen Energie-Niveaus, in einem allgemeinen Bild dargestellt werden konnte, so besteht über die anderen Vorgänge, bei denen eine Exoemission beobachtet wurde, noch keine eindeutige Klarheit. Sowohl die Emission bei strukturellen Prozessen als auch bei chemischen Reaktionen konnte erklärt werden. Aber es ist schwer, bei einem Emissionsvorgang zu sagen, ob ein Prozess alleine - und mit welchem Ablauf - beteiligt ist.

II. E i n f ü h r u n g .

1.) Der Elektronenaustritt bei strukturellen Vorgängen

(Kramer - Effekt)

Bei Zählrohren wurde beobachtet, dass sie kurz nach ihrer Herstellung einen erhöhten Nulleffekt haben (1). Erst nach einiger Zeit sinkt dieser auf den normalen Wert ab, der durch die natürliche Radioaktivität der Umgebung und durch die Höhenstrahlung gegeben ist. Kramer (2) hat diese Vorgänge näher untersucht und dabei festgestellt, dass nach Oberflächenbehandlungen wie zum Beispiel dem Schmirgeln oder Drehen von Metalloberflächen Elektronen emittiert werden. Auch andere mechanische Veränderungen bei Metallen verursachen eine Elektronenemission (2, 7). - Kramer nimmt an, dass in den Metalloberflächen Strukturveränderungen herbeigeführt werden, deren Rückbildung in den normalen Zustand exotherm verläuft.

Bei dem Schmirgeln, Feilen oder Hämmern von Metallen treten drei verschiedene Einwirkungen auf. Einmal wird die bearbeitete Oberfläche in einen "amorphen" Zustand überführt, der schon länger als Beilbyschicht bekannt ist. Die amorphe Schicht hat

eine Dicke von ungefähr 250 Å und wurde an Beugungsbildern bei streifender Reflektion festgestellt. Auf jeden Fall hat diese amorphe Schicht sehr kleine Kristallite, die stark deformiert sind. Bei Widerstandsmessungen an frisch aufgedampften, amorphen Schichten wurde bei bestimmten Temperaturen die Umwandlung der amorphen in die kristalline Modifikation festgestellt (2). Deswegen wurde von Kramer angenommen, dass die Elektronen durch die bei der Kristallisation freiwerdende Energie emittiert werden.

Ausserdem wird die Oxydschicht abgetragen, die an jeder Oberfläche vorhanden ist. Neben der Rückbildung des normalen Strukturgefüges tritt also bei den gefeilten Metallen auch eine erneute Oxydation ein, d.h. eine chemische Adsorption an der Oberfläche, die auch bei den Edelmetallen Gold und Silber sehr schnell vor sich geht (3). Beide Vorgänge verlaufen exotherm. Während Kramer (2) annimmt, dass die Elektronen bei der Erholung emittiert werden, stellten Haxel und Seeger (4) die Hypothese auf, dass die Elektronen bei chemischen Reaktionen an der Oberfläche frei werden. Bei den obengenannten mechanischen Oberflächenbehandlungen konnten diese Vorgänge nicht von einander getrennt werden.

Setzt man Metallproben einer Wechselbeanspruchung aus oder dehnt man sie, so wird ebenfalls eine Exoemission beobachtet, die auf Umordnungserscheinungen und danach folgende Erholung der Gitterstörungen zurückgeführt werden kann.

Aber noch ein weiterer Prozess ist möglich. Allein durch den Stoss oder die Reibung (36) bei Behandlungen kann den Elektronen Energie zugeführt werden, sodass sie in höhere Energie-Niveaus gelangen, aus denen sie dann mit der normalen Wärmeenergie austreten können.

Bei der Erstarrung von Metallschmelzen haben wir einen Vorgang, bei dem die Energie für die Exoemission eindeutig durch den Kristallisationsprozess geliefert wird. Bei der Kristallisation von Woodmetall wurde ein diskretes Maximum der Elektronenemission festgestellt (2). Wenn man Quecksilber bei minus 38° kristallisieren lässt, so tritt ebenfalls plötzlich eine starke Elektronenemission auf (26). Wenn man aber das erstarrte Metall wieder erwärmt, so ist beim Schmelzen keine Exoemission zu beobachten, da dieser Prozess ja endotherm verläuft.

Auch Bohun (27) stellt einen Einfluss verschiedener Strukturfaktoren auf die kalte Elektronenemission fest. Es sind hierbei die äusseren Faktoren wie Druck, Wärme, Bestrahlung und die inneren Faktoren

zu unterscheiden. Die inneren Faktoren sind Phononen, Gitterleerstellen und Zwischengitteratome, Fremdatome, Elektronen und Defektelektronen, Exitonen und Versetzungen. Die eigentlichen Veränderungen der strukturempfindlichen Kristalleigenschaften sind meist durch die Existenz und die Wechselwirkung der inneren atomaren Faktoren gegeben, die meistens von den äusseren Faktoren abhängen.

So hat Bohun NaCl plastisch deformiert und dann die Lumineszenz und die Elektronenemission untersucht. Dabei zeigten bei beiden Emissionsarten die Glowkurven eine Verschiebung der Maxima nach kleineren Energien hin. Da bei dieser Behandlung die Maxima der Lumineszenz ebenso wie die der Exoemission absinken, kann man darauf schliessen, dass beide Erscheinungen gemeinsame Elektronenquellen haben. Die Elektronenemission ist also ebenso wie die Lumineszenz und die Verfärbung von Kristallen eine strukturempfindliche Erscheinung.

Ein weiterer Faktor , die Wärme, kann einerseits verschiedene Veränderungen im Kristallinneren hervorrufen, zum Beispiel die Diffusion von Leerstellen (oder F-Zentren), Diffusion oder Eindiffusion von Verunreinigungen beim Tempern der Kristalle usw.

Sobald also die Emission von Elektronen bei behandelten Metallen vollständig geklärt ist, wird es möglich sein, den Zustand und die Struktur einer Metalloberfläche mit Hilfe der Exoemission zu beobachten und im industriellen Prozess zu kontrollieren.

2.) Die Exoelektronenemission bei der Chemisorption an Oberflächen.

Dass bei chemischen Reaktionen ausser Wärme und Strahlung (Lumineszenz) auch Elektronen emittiert werden, konnten bereits Haber und Just (5) bei Messungen der Adsorption an flüssigen Metalltropfen feststellen. Als Ursache für die Postemission sind gehemmte chemische Reaktionen anzusehen, für deren Ablauf eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss (4). Bei behandelten Oberflächen handelt es sich dabei meist um eine erneute Oxydation, die selbst bei Edelmetallen an Luft stattfindet.

Von Roubinek und Seidl (37) ist darauf hingewiesen worden, dass nur die chemische Adsorption und nicht eine blosse Oxydation die notwendige Energie für die Elektronenemission aus einem Festkörper liefern kann. Die Exoemission auf Grund der chemischen Adsorption kann durch eine nähere Betrachtung der

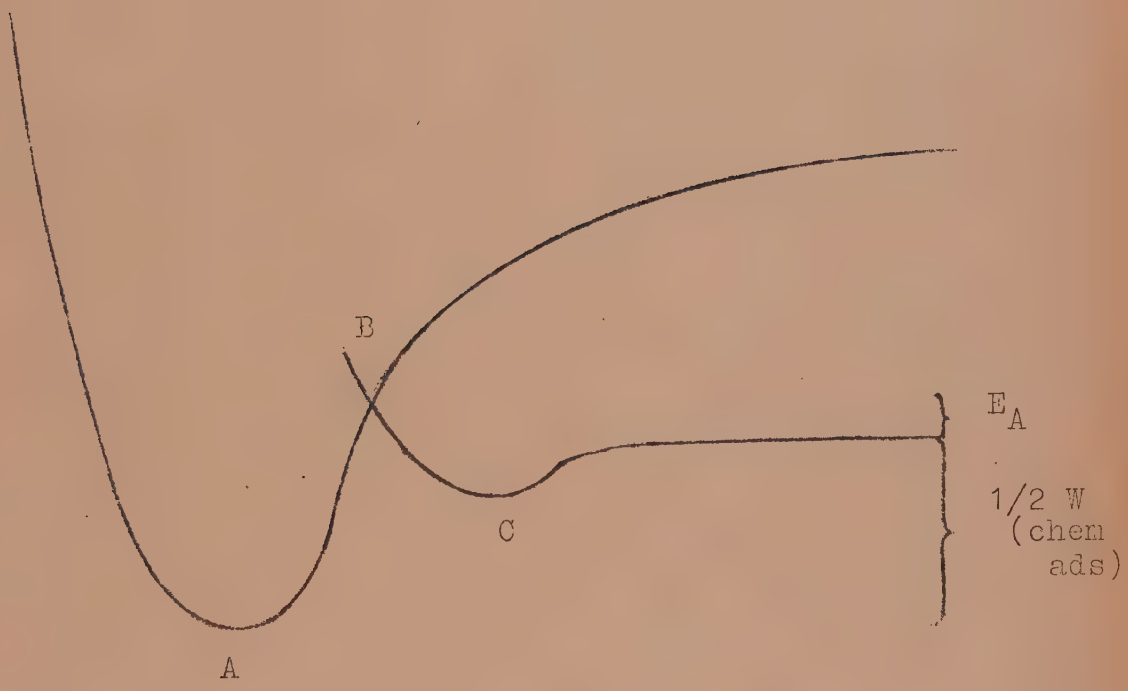


Fig.1 Potentialverlauf bei chemischer Adsorption

Vorgänge in einer Oberfläche erkannt werden. Wenn ein Gas auf eine freie Oberfläche einwirkt, so bildet sich sehr schnell eine physikalisch adsorbierte Schicht. Die dabei auftretenden Bindungskräfte sind van der Waals'sche Kräfte (16). Bei der physikalischen Adsorption wird eine Wärme von 4 - 5 kcal/mol frei, und das Molekül gelangt in eine Potentialmulde C (siehe Figur 1). Damit der Sorbend mit dem Adsorbens eine chemische Verbindung eingehen kann, muss die Potentialschwelle B überwunden werden. Wird die hierfür notwendige Aktivierungsenergie E_A aufgebracht, so gelangt ein Atom in die Potentialmulde A. Dabei wird eine chemische Adsorptionswärme von ungefähr 5o kcal/mol frei.(ca. 2,1 Elektronen - Volt). Durch Belegung aller Zentren wird die Adsorption beendet. Der Adsorbend kann durch die adsorbierte Schicht hindurch keinen Einfluss mehr auf die Gasmoleküle nehmen. - Eine klare Unterscheidung zwischen physikalischer und chemischer Adsorption ist allerdings nur theoretisch möglich. In Wirklichkeit treten alle Zwischenstufen auf (17). Da die Aktivierungsenergie von der Wärmebewegung der Nachbaratome aufgebracht werden muss, verläuft die chemische Adsorption gehemmt. An den einzelnen Adsorptionszentren ist die Aktivierungsenergie verschieden; die Adsorptionszentren sind also durch ihre Aktivierungsenergie E_A charakterisiert.

3.) Die Elektronenemission bei Anregung von hohen energetischen Elektronenzuständen.

Es kann eine Elektronenemission aus angeregten Elektronenzuständen beobachtet werden, die grosse Ähnlichkeit mit der Lichtemission bei der Lumineszenz hat. Z.B. wird bei der Zerkleinerung eines Stoffes ein Leuchten (Tribolumineszenz) beobachtet und ebenso eine Elektronenemission. In Tabelle 2 ist eine Zusammenstellung verschiedener exothermer und anregender Prozesse gegeben, bei denen sowohl eine Emission von Lichtquanten als auch von Elektronen beobachtet worden ist(13). Allerdings treten diese beiden Arten der Emission nicht immer gleichzeitig auf, sondern bei verschiedenen Stoffen.

Von Nassenstein (1o) wurde die Postelektronen-Emission darauf zurückgeführt, dass bei der Energiezufuhr durch Anregung oder exotherme Prozesse die Elektronen des Valenzbandes in höhere Energiezustände übergeführt werden. Von dort werden sie sofort emittiert, oder sie verweilen in Haftstellen, die von metastabilen Störstellen gebildet werden. Es kommen auch besondere Oberflächenzustände der Elektronen in Frage. Aus diesen gelangen sie mit der Zeit durch die normale thermische Energie

oder durch Stimulation in das Leitfähigkeitsband, aus dem sie bei weiterer Energiezuführung emittieren.(Postelektronen-Emission). Oder sie fallen in das Valenzband zurück, was die Erscheinung der Phosphoreszenz ergibt.

Auf diese Weise hat Schaetti (2o) auch den erhöhten Dunkelstrom einer Cs - Sb - Photokathode nach einer Bestrahlung gedeutet. Die Nachwirkungen werden ebenfalls auf metastabile Störstellen zurückgeführt aus denen die Elektronen mit der Zeit in das Leitfähigkeitsband gelangen (21). Wenn die Elektronen nun durch Stimulation oder durch die normale thermische Bewegung eine kleine zusätzliche Energie erhalten, so treten sie aus der Oberfläche aus. Durch diesen Vorgang wird die Postelektronen-Emission hinreichend erklärt.

Diese Vorstellung hat eine grosse Ähnlichkeit mit den Erscheinungen der Lumineszenz, bei der analog zu den Elektronen-Haftstellen Anlagerungsterme bekannt sind. Ebenso treten sie als Donatoren in der Theorie der Halbleiter auf. Es ist anzunehmen, dass bei Metallen den halbleitenden Oberflächenverbindungen Haftstellen zuzuordnen sind, und dass bei Behandlungen in der Oberfläche zusätzliche Gitterstörungen geschaffen werden, die ebenfalls als hochgelegene Elektronen-Niveaus anzusehen sind.

Dass bei Metallen die Haftstellen der Elektronen in den Oberflächenverbindungen sitzen, konnte Seeger bei Korpusko-Thermostimulation-Postelektronenemission direkt nachweisen (22). Er beschoss eine Wolfram-Probe mit 1 keV-Elektronen und begann 5 min. später mit der Erwärmung. Die Glühkurve zeigte ein Maximum von 42o Z $sec.^{-1}$ bei ungefähr 17o° C. Die Probe wurde nach der 1. Messung o,5 min. lang bei looo° C im Hochvakuum geglüht und erneut mit Elektronen beschossen. Dann zeigte sich bei der 2. Messung nur noch eine Emission von 27% des ersten Wertes und bei der 3. Messung nach gleicher Temperung von nur 7% der ersten Messung. Es war also jetzt die ganze Oxydschicht desorbiert, sodass keine Elektronen-Haftstellen mehr vorhanden waren.

Nach einer reinen Oxydation der Oberfläche bei loo° C und dann wieder Anregung durch Elektronenbeschuss trat aber keine Elektronenemission auf. Das ist darauf zurückzuführen, dass nach einer Oxydation bei loo° C Haftstellen ausgeheilt worden sind, aus denen sonst die Elektronen emittieren. Die Emission von Elektronen aus tieferen Haftstellen wird durch eine dicke Oxydschicht wegen der grösseren Austrittsarbeit behindert.

Erst nach einer Schmirgel-Vorbehandlung konnte wieder eine Korpusko-Thermostimulation-Coelektronen=

Anregender Prozess	Emission von Quanten	Elektronen
Chemische Reaktion	Chemilumineszenz	Elektronen bei chemischen Prozessen
Mechanische Bearbeitung	Tribolumineszenz	Elektronen bei und nach mech.Bearbeitung
Kristallisation	Kristalloluminesz.	Elektronen bei Gitteränderungen
Bestrahlung mit Licht	Photo-Lumineszenz	Elektronen bei und nach Bestrahlungen
Beschiessung mit geladenen Teilchen	Elektro-Lumineszenz	Elektronen bei und nach Beschiessung

Vergleich von Lumineszenz und Exoelektronenemission nach Kramer.

Tabelle 2

emission beobachtet werden (der Vorsatz Korpusk• bedeutet, dass die Emission durch energiereiche Teilchen angeregt wird; die Thermostimulation ist eine Stimulation der Emission durch Wärme, und Coelektronenemission heisst, dass die Emission während der Stimulation beobachtet wird(Tab. 3,38). Durch das Schmirgeln sind neue Fehlstellen in der Oberfläche geschaffen worden.

Dies lässt sich auch dadurch zeigen, dass selbst ohne die Desorption der Oxydschicht im Hochvakuum nach einiger Zeit der Erhitzung der Probe keine Elektronenemission mehr zu beobachten ist, trotz der üblichen Anregung und Stimulation (2o). Es wird angenommen, dass die den Haftstellen zugeordneten Fehlstellen für die Elektronenemission unwirksam geworden sind, oder sie sind in das Innere des Körpers abgewandert.

Wenn man diesen Emissionsvorgang aus den Haftstellen annimmt, so hat man einmal das Abklingen der Elektronenemission zu beachten, und zum anderen das Unwirksamwerden der Haftstellen bzw. ihre Abwanderung in das Innere.

Das Vorhandensein von Haftstellen wird durch die Verschiebung der langwelligen Strahlungsgrenze bei der Radiostimulation - Coelektronenemission (Tab. 3) an behandelten Stoffen sehr schön bestätigt. Kramer (2) konnte nach verschiedenen Behand-

lungen die Verschiebung der langwelligen Grenze der (äusseren) Photoemission nach längeren Wellen hin feststellen. Bestrahlt man also eine Probe nur mit dem benötigten langwelligeren Anteil, so hat man eine besonders empfindliche Methode für die Beobachtung der Vorgänge an Oberflächen. (Es treten dann nicht die normalen Photoelektronen aus, sondern nur die Elektronen, denen bereits bei der Behandlung eine Energie zugeführt worden ist.) - In Tabelle 3 ist die Bezeichnung für die verschiedenen Behandlungs - und Emissionsprozesse wiedergegeben. Das Feilen einer Oberfläche wäre demnach als Tribo- Postelektronenemission zu bezeichnen, und eine Emission nach einer Oberflächenbehandlung und während einer Stimulation durch Strahlung als Tribo-Radiostimulation-Coelektronenemission.

Die Nomenklatur der Exoelektronenemission

Behandlung (Anregung)	Stimulierung	Elektronenemission während oder nach Anregung oder Stimulation	
Tribo –	–	Coelektronenemission	Postelektronenemission
Chemi –	–	"	"
Thermo –	–	"	"
Kristallo –	–	"	"
Photo –	–	"	"
Radio –	–	"	"
Korpusko –[1]	–	"	"
Tribo –	Thermostimulation–	Coelektronenemission	Postelektronenemission
"	Photostimulation–	"	"
"	Radiostimulation–	"	"
	Korpuskostimulation–	"	"
usw.			

Tabelle 3 (nach Lintner und Schmid)

4.) Die Natur der emittierten Teilchen.

In dem System Metall-Vakuum besteht ein Gleichgewicht zwischen den Teilchen, die sich in dem Festkörper befinden und denen im Vakuum (16). Als Teilchen sind hierbei sowohl Atome (bzw. Moleküle), als auch Ionen und Elektronen anzusehen. Es stellt sich also ein "Verdampfungsgleichgewicht" zwischen dem festen Metall und den drei gasförmigen Partikeln ein. Grundsätzlich kann dies auch bei Zimmertemperatur geschehen, wenn auch die Konzentrationen im Gasraum dann sehr klein sind. In unmittelbarer Nähe der Oberfläche ist die Konzentration der Elektronen wesentlich grösser als die der Ionen.

Bei der Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen an frisch aufgedampften Germanium-Schichten stellten Richter und Fürst (18) fest, dass diese eine amorphe Struktur haben. Denn durch den Einbau von Fremdgasen wird in der Fernzone der Gitteraufbau so gestört, dass die Strukturanalyse ein amorphes Bild zeigt. In der ersten und zweiten Koordination stimmt die Struktur jedoch mit der kristallinen Modifikation überein, d.h., die normalen Tetraeder sind vorhanden. Wenn mit der Zeit die gesetzmässige Orientierung der Tetraeder ein-

tritt, werden die in das amorphe Gitter eingeschlossenen Gase frei.

Es wurde daher schon früher angenommen, dass bei der Exoemission ausser Elektronen auch Ionen emittiert werden (9). Ausserdem findet auch eine Emission von Atomen statt.

Bei der Einwirkung von Chlorgas auf aufgedampfte Caesium-Schichten konnten Röhrdanz und Ulmer (44) eine Emission von Ionen nachweisen. Sie wurden als Chlor- Molekülionen identifiziert und haben eine Energie von o,2 eV. Ihr Anteil an der Gesamtemission betrug 25%.

Auch bei der Glühemission wird ein Ionenstrom beobachtet, der den 10^{-5}-ten Teil des Elektronenstroms beträgt (45). Zum Beispiel werden bei Kathoden mit Bariumoxyd bei 1000^{o} C der $5 \cdot 10^{-5}$-te Teil als negative Bariumionen, und der $5 \cdot 10^{-4}$-te Teil als negative Sauerstoffionen emittiert.

5). Die Problemstellung .

Wie wir in diesem Kapitel gesehen haben, ist in der kurzen Zeit der Untersuchungen über die Exoelektronenemission bereits einiges Beobachtungsmaterial von verschiedenen Autoren zusammengekommen. Zur Erklärung der Erscheinungen wurden verschiedene Hypothesen aufgestellt,und im wesentlichen qualitative Messungen gemacht. Nur in einzelnen Fällen konnten die Vorgänge schon eindeutig experimentell nachgewiesen werden.

Gerade aber die Messungen an geschmirgelten oder mechanisch bearbeiteten Oberflächen müssen als sehr wenig definiert angesehen werden. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich die Elektronenemission aus frisch aufgedampften Schichten gemessen. Diese sind kurz nach dem Aufdampfen noch weitgehend amorph, und mit der Zeit kristallisieren sie. Die Kristallisationsenergie hat einen bestimmten Wert, und auch die Ausbildung von energiereichen Elektronenzuständen in Haftstellen kann als gleichbleibend angesehen werden.

Es bestand also die Absicht, zunächst einige in der Literatur angegebenen Messungen an gefeilten Metalloberflächen zu wiederholen, und dann

Messungen der Exoemission aus aufgedampften Schichten zu machen. Es sollten Metalle aus allen Gruppen des periodischen Systems untersucht werden. Dabei sollten besonders die Unterschiede in den Eigenschaften der verschiedenen Stoffe beachtet werden, um durch diese zu weiteren Kenntnissen über die Exoelektronenemission zu kommen. Wie wir im folgenden sehen werden ist es dem Verfasser gelungen eine Beziehung der Exoemission mitder Austrittsarbeit der Metalle und mit der kinetischen Energie der Metallelektronen zu finden.

Im nächsten Kapitel wird zunächst die Messapparatur beschrieben. In Kapitel V sind die Messungen der zeitlich - abklingenden Exoelektronenemission aus aufgedampften Schichten wiedergegeben. Die Untersuchungen der Exoemission bei Temperaturerhöhung werden in Kapitel IV und VI dargestellt.

III. Die Messapparatur .

1.) Das Zählen von energieschwachen Teilchen mit dem Spitzenzähler .

Vier bis fünf Minuten nach der Behandlung von Oberflächen ist die Stromstärke der emittierten Elektronen bereits auf 10^{-16} Amp. cm^{-2} abgesunken; sie kann also mit einem auch sehr empfindlichen Instrument in ihrem zeitlichen Verlauf nicht mehr gemessen werden. Zur Beobachtung der Elektronenemission wurde daher ein Geiger-Spitzenzähler verwandt. - Die Elektronen haben nur eine sehr geringe Energie, mit der sie auch dünnste Glimmerfenster nicht durchdringen können. Deswegen wurde ein offener Zähler gewählt, bei dem die Elektronen auch noch durch das Feld des positiven Zählfadens beschleunigt werden können. Der Mantel des Spitzenzählers ist aus Messing hergestellt und hat an der Oberseite eine Öffnung von 4 mm Durchmesser. Der Mantel und der Faden müssen gut rotationssymmetrisch ausgeführt sein, denn durch eine schlechte geometrische Ausführung wird die Länge des Plateaus verringert. Unebenheiten oder Staubablagerungen sind zu verhindern, da sie die Charakteristik des Spitzenzählers verschlech-

tern. - Der Zählfaden besteht aus o,1 mm starkem Platindraht. An der Spitze ist er zu einem kleinen Kügelchen ausgeschmolzen, das Spitzenentladungen verhindern soll. Der Kegel, der durch die Fadenspitze und die Öffnung (Figur 11) gebildet wird, stellt das Zählvolumen dar. Der Spitzenzähler hat also ein wesentlich geringeres Zählvolumen als ein Zählrohr. Der Zählfaden liegt als Anode auf positiver Hochspannung (1,8 kV), und der Mantel als Kathode ist geerdet. Wird die Probe vor das Öffnung gebracht, so bildet sich nicht nur zwischen dem Faden und dem Mantel, sondern auch zwischen dem Faden und der Probe ein elektrisches Feld aus. Die emittierten Elektronen werden auf den positiven Faden hin beschleunigt und lösen in dem Zählvolumen eine Gasentladung aus. Durch den einsetzenden Strom wird an dem Begrenzungswiderstand von 10^8 bis 10^{10} Ohm die Spannung zwischen Spitze und Mantel herabgesetzt, sodass die Entladung abbricht. Solange sich danach der durch das Zählrohr gebildete Kondensator auflädt, kann keine neue Entladung eintreten . In dieser Zeit wandern die Elektronen zur Anode und die Ionen zum Mantel (48). Die Ionen kommen aber viel später an die Kathode, weil die Stärke des radial angeordneten Feldes mit der Entfernung vom Faden abnimmt. Kommen die positiven Ionen nach 10^{-4} sec. an die Kathodenoberfläche,

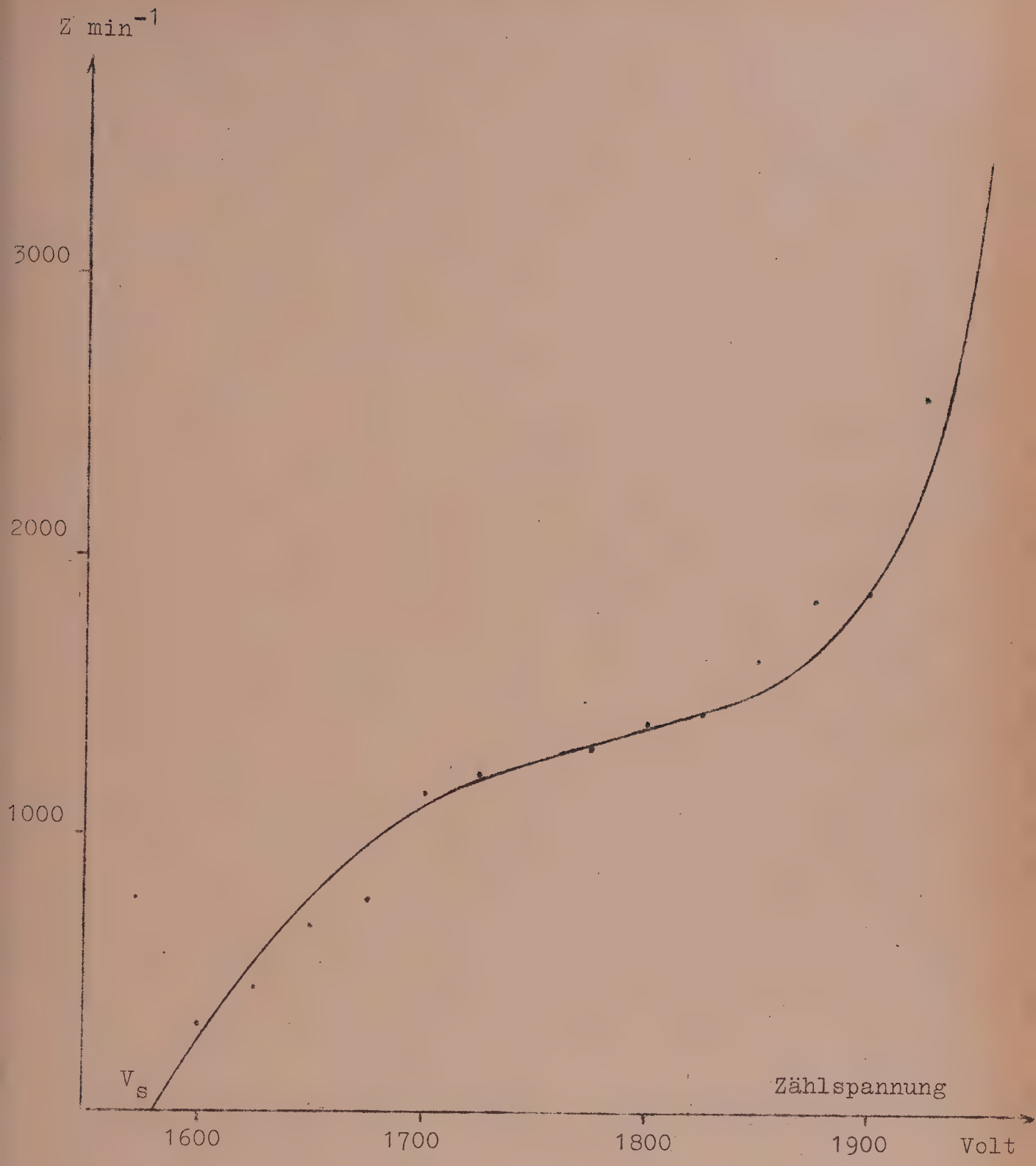
so kann ein positives Ion zwei Elektronen aus der Wand herausholen, deren Austrittsarbeit ungefähr 4 eV ist. Wenn inzwischen die Einsatzspannung V_s überschritten worden ist, kann das überzählige Elektron eine neue Entladung auslösen. Es entstehen also immer wieder Nachentladungen, die eine einwandfreie Zählung verhindern. Dies ist besonders dann der Fall, wenn in dem Zählgas viel Sauerstoff vorhanden ist, der eine hohe Elektronegativität hat (48).

Da bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ein gewisser Sauerstoffanteil nicht vermieden werden konnte, wurde dem Zählgas noch ein "Löschgas" beigefügt. Wenn ausser dem Hauptzählgas (Stickstoff, Argon) noch 1o bis 15 % eines drei- oder mehrwertigen Gases (Alkohol) verwandt werden, so erhält man eine Gasentladung, die im wesentlichen durch die Zählgase beendet wird. Da nämlich die Anregungszeit eines Ions $1o^{-8}$ sec. beträgt, die für die Dissoziation mehratomiger Moleküle benötigte Zeit aber nur $1o^{-13}$ sec., so wird ein angeregtes, mehratomiges Molekül die Ionisationsenergie für seine eigene Dissoziation gebrauchen, bevor es ein anderes Molekül ionisieren kann. Hat das mehratomige Gas eine geringere Ionisationsenergie als das Hauptzählgas, so gehen alle Ionisationen des Hauptgases

nach kurzer Zeit durch die dauernden gaskinetischen Zusammenstösse auf das mehratomige Löschgas über. Dieses dissoziiert, und löscht dadurch die Gasentladung.

In Figur 4 ist die Charakteristik des verwandten Zählers mit Argon - und Alkoholfüllung wiedergegeben. Kobalt 6o, ein Betastrahler, wurde als Vergleichspräparat benutzt. Das Plateau der Charakteristik ist 15o V breit. Seine Neigung ist auf den Sauerstoffgehalt zurückzuführen, der bei höheren Spannungen eine grössere Anzahl von Nachentladungen ergibt.

Wie oben bereits erwähnt wurde, wird der offene Spitzenzähler bei jedem Versuch neu gefüllt. Er hat also trotz gleicher Zählgasfüllung immer wieder einen neuen Auslösebereich (Plateau), da selbst industriell hergestellte Zählrohre in ihren Zähleigenschaften verschieden sind. Deswegen wurden bei jeder Messung zur Überprüfung der Zählgaseigenschaften die Impulse im Oszillographen beobachtet. Aber noch ein zweiter Grund macht diese Kontrolle notwendig. In den ersten 1o Minuten nach dem Einfüllen des Zählgases sinkt der Auslösebereich um 2oo V ab. Deswegen muss während den Messungen in dieser ersten Zeit die Zählspannung dauernd herabgesetzt werden.



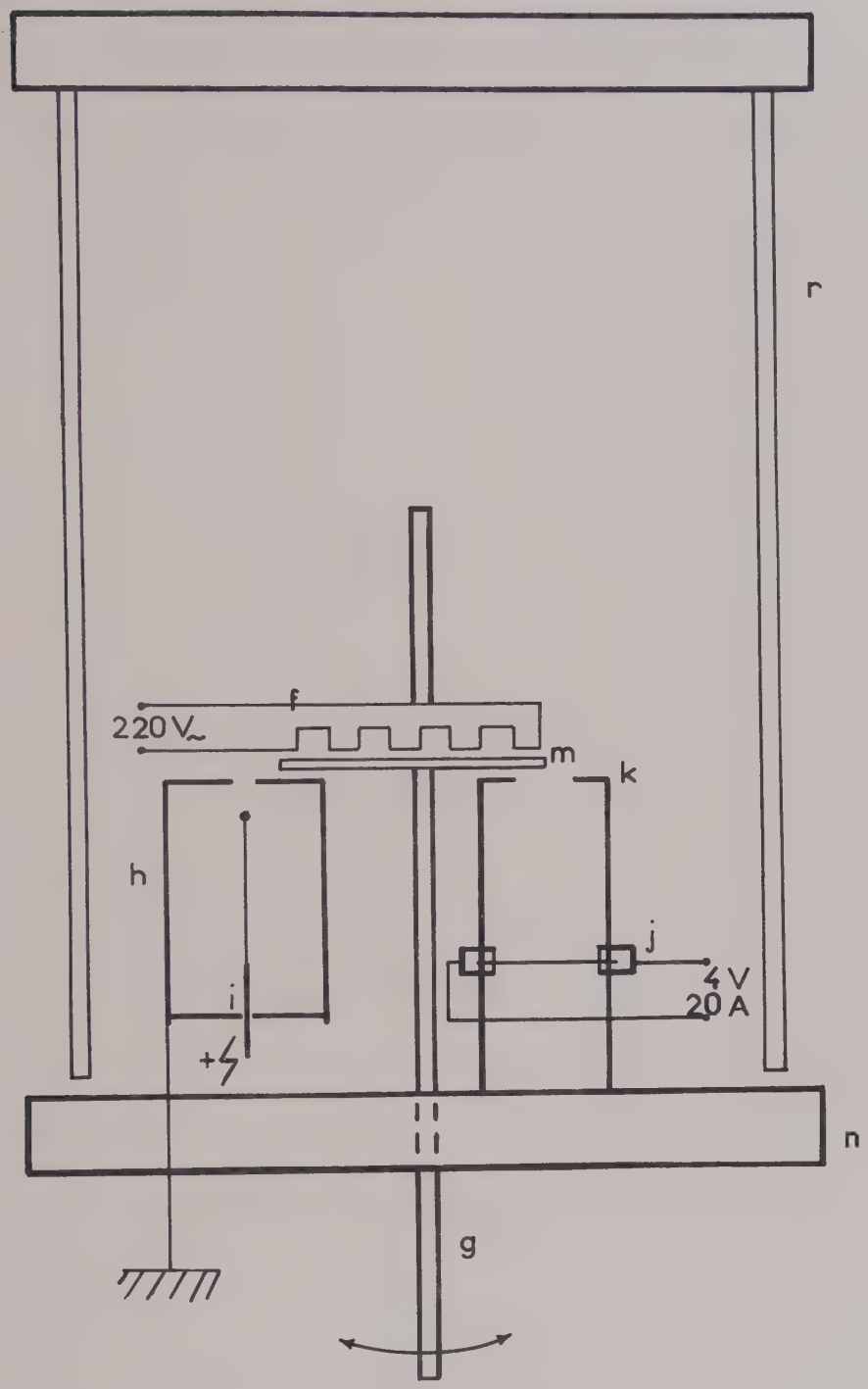
Figur 4 Charakteristik des Spitzenzählers

Für die Registrierung der Zählimpulse wurde ein elektronischer Untersetzer benutzt, der freundlicherweise von Herrn Dr. H. Croon(11) zur Verfügung gestellt wurde. In dem Untersetzer wurden die Impulse zunächst auf 11o V verstärkt. Durch vier Forsmen-Untersetzerstufen (48), die jeweils um den Faktor 2 untersetzten, wurde eine 16-fache Untersetzung erreicht. Jeder 16. Impuls zündete ein Thyratron, durch dessen Anodenstrom ein mechanisches Zählwerk betätigt wurde. Der Untersetzer hatte ein Auflösungsvermögen von $1o^4$ Z min^{-1}, das alle Anforderungen bei der Beobachtung der Elektronenemission erfüllte.

2.) Die Hochvakuumanlage.

Der Versuchsraum in der Hochvakuumapparatur bestand aus einem dickwandigen Glaszylinder, der einen Durchmesser von 16 cm hatte (Fig.5). Er war 4o cm hoch und oben mit einer Metallplatte abgedichtet. Die untere Öffnung hatte eine freie Schliff-Fläche, die mit einem Gummiring vakuumdicht auf die Grundplatte aufgesetzt werden konnte.

Fig.5 Rezipient



f Heizung

g Drehdurchführung

h Spitzen-Zähler

i Zählfaden

j Verdampfungsblech

k Blende mit Abschirmzylinder

m Schichtträger

n Grundplatte

Die Messungen wurden während ihres ganzen Ablaufes in diesem Rezipienten vorgenommen. Denn für das Verdampfen der Metalle ist ein hohes Vakuum notwendig. Ebenfalls muss während der Beobachtung der Elektronenemission mit dem offenen Spitzenzähler der Versuchsraum hochvakuumdicht abgeschlossen sein, damit ein Eindringen von Sauerstoff in das Zählgas möglichst vermieden wird. Der Rezipient wurde mit einer Vor-Vakuumpumpe und danach mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe auf einen Druck von 10^{-5} Torr ausgepumpt. Diese niedrigen Drucke wurden mit einem MacLeod gemessen. - Ein Gasentladungsrohr zur Lecksuche war ebenfalls angeschlossen. Wenn man die Apparatur von aussen mit Alkohol abspritzt, so dringt dieser durch ein vorhandenes Leck in die Vakuumapparatur ein. In der meist rötlichen Gasentladung der Luft sind dann die charakteristischen weissen Zonen der Alkoholentladung zu sehen.

Der Rezipient hatte auch noch eine Verbindung zu der Gaszuführung (Fig. 6), in deren Vorratsbehälter die Zählgase mit dem notwendigen Druck eingefüllt wurden. Nach dem Aufdampfen konnten diese gleich für die Zählrohrmessungen in den Versuchsraum eingelassen werden.

3.) Die Aufdampfvorrichtung.

Wenn in dem Rezipienten ein Hochvakuum hergestellt war, wurde das Versuchsmetall von einem erhitzten Metallblech aus verdampft. Das Aufdampfblech war zwischen zwei Halterungen eingespannt, die in die metallene Grundplatte eingeschraubt waren. Das Blech wurde mit 4 Volt und 2o Amp. geheizt. Wenn das aufliegende Metall flüssig wurde, so verdampfte es langsam in das Vakuum. Mit einem Abschirmzylinder wurde ein Dampfstrahl ausgeblendet, der sich auf dem Schichtträger aus Glas niederschlug. Es bildete sich eine dünne Metallschicht mit sehr glatter Oberfläche.

4.) Der Einbau des Spitzenzählers.

Der Spitzenzähler war neben den Abschirmzylinder gestellt(Fig.5). So konnte der Schichtträger nach dem Aufdampfen mittels einer Drehdurchführung über den Zähler geschwenkt werden. Die Drehdurchführung war stehend in die Grundplatte eingeführt; sie wurde mit zwei Simmeringen abgedichtet, in deren Zwischenraum Hochvakuum-Pumpenöl gefüllt wurde.

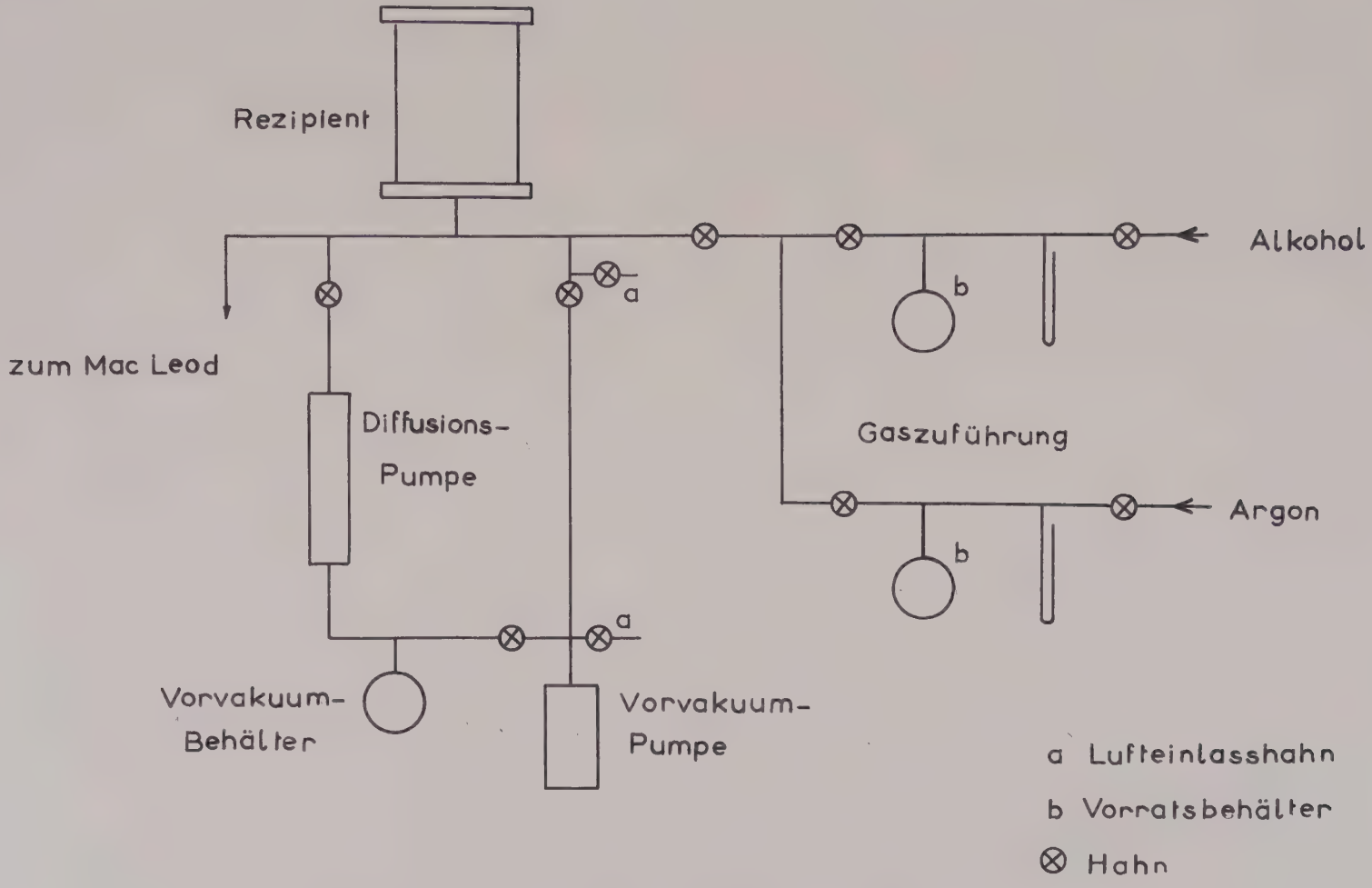


Fig.6 Vakuumanlage (schematisch)

Die Messleitungen wurden mittels Einschmelzungen in Glasschliffen in den Rezipienten eingeführt. Damit die Kapazität und so die Totzeit des Zählers möglichst klein waren, musste die Leitung zwischen dem Begrenzungswiderstand und dem Zählfaden kurz gehalten werden. Der Heizstrom für das Schiffchen wurde durch einen besonderen Metallschliff und durch die Grundplatte als Masse zugeführt.

IV. Messungen der Exoelektronenemission an mechanisch behandelten Metallen.

1.) Kristallisation, Erholung und Rekristallisation.

Kristallisation kann eintreten in einer gesättigten Lösung oder bei der langsamen Abkühlung einer Schmelze in der Nähe des Erstarrungspunktes. Wenn die Abkühlung sehr schnell vor sich geht, so bildet sich zunächst ein Festkörper, der die Struktur einer unterkühlten Flüssigkeit hat, also amorph ist. Erst mit der Zeit wird dann eine Kristallisation eintreten.

Bei der Sublimation findet die Bildung eines Festkörpers aus der Dampfphase eines Stoffes statt, ohne dass dieser vorher den flüssigen Zustand angenommen hat. Das ist dann der Fall, wenn die Kondensortemperatur unter dem Schmelzpunkt des Stoffes liegt. Es wird die sogenannte Sublimationswärme frei, und bei der Kristallisation die Kristallisationswärme.

Die Metalle und Legierungen bestehen meist aus einer Vielzahl von einzelnen Kristallkörnern. Bei einer mechanischen Deformation wie z.B. dem Walzen, Schmieden oder Ziehen werden die Körner

verzerrt. Gewöhnlich werden sie gedehnt, und wenn sie stark bearbeitet sind, wie bei der Verringerung der Dicke auf die Hälfte beim Kaltwalzen, so werden die Körner in Stücke zerbrochen. Viele Atome werden auf Zwischengitterplätze gebracht und die Versetzungen bilden sich aus. Ausserdem wird den Elektronenhüllen Energie zugeführt (43, S. 85). - Nach der Bearbeitung tritt mit der Zeit eine Erholung ein, bei der Energie frei wird. Es bildet sich eine normale Atomverteilung aus, und das Metall erhält wieder mehr die Eigenschaften wie vor der Behandlung.

Meist erst bei Temperaturerhöhung tritt die Rekristallisation ein, d.h. einzelne Körnerstücke wachsen auf Kosten von anderen zu grösseren, spannungsfreien Kristalliten. Die Rekristallisation geht bei der Temperung auf Grund der erhöhten atomaren Aktivität besonders leicht von statten und verläuft meistens ebenfalls exotherm. Es bildet sich dabei eine neue Orientierung der Körner aus.

2.) Die Messungen der Elektronenemission aus gefeilten Metalloberflächen.

In seinem Buche "Der metallische Zustand" gibt Kramer einige Messungen der Exoemission an geschmirgelten und gefeilten Metalloberflächen an. Da er aber noch mit akustischer Zählung arbeitete, hatte er nur ein Auflösungsvermögen von 12o Z min^{-1}. Es wurden daher in der vorliegenden Arbeit einige Messungen noch einmal mit einem Zähluntersetzer durchgeführt, der ein Auflösungsvermögen von $4,8 \cdot 10^{3}$ Z min^{-1} hatte (11).

Die Messgenauigkeit ergibt sich aus der Zeit, in der ein Impuls registriert wird. In dieser Zeit kann kein zweiter Impuls gezählt werden; sie wird daher Totzeit genannt. Die Gasentladung im Spitzenzähler wird durch den selbstlöschenden Gaszusatz in weniger als 10^{-6} sec. beendet (siehe Kapitel III). Aber die Zählung des Impulses im Zähluntersetzer dauert etwas länger (11). Die elektronische Untersetzung leitet nur jeden 16.Impuls an das mechanische Zählwerk weiter, das 10 Impulse in der Sekunde zählt. Das Zählwerk mit elektronischer Untersetzung der ankommenden Impulse registriert also 160 regelmässige oder 80 statistisch verteilte Impulse pro Sekunde.

Untersuchungs-Verfahren von Kramer (12) an behandelten Metallen (Al,Pt) und Nichtmetallen ($CaSO_4$).

Vorbehandlung	Temperung Ätzung
Behandlung	Schmirgeln,Dehnung Zerreissen,Zertrümmern Nichtmetalle: Bestrahlung (Röntgenstrahlen, sichtbares Licht)
Stimulation	Bestrahlung Temperaturerhöhung (Glowkurven)
Emission	Exoelektronen Photo-Elektronen bei kürzeren Wellen.

Die Totzeit ist also o,ol3 sec. Das ergibt eine Messgenauigkeit von 1 % (48).

Bei dem Schmirgeln einer Oberfläche können starke Störungen der Messung auftreten, da sehr leicht Schmirgelkörner auf der Oberfläche haften bleiben. Diese zeigen aber selber eine Exoelektronenemission, die sich dann der Emission des Metalles überlagert. Auch können durch Aufladung des Schmirgels beim Reiben örtlich hohe Feldstärken erzeugt werden, durch welche die Austrittsarbeit wesentlich herabgesetzt wird.

Um diese Fehler auszuschalten, wurden bei den folgenden Messungen die Metalloberflächen gefeilt und danach noch einmal mit einem Tuch abgewischt. Dadurch werden an der Oberfläche haftende Körner beseitigt, obwohl natürlich an einer gefeilten Oberfläche noch mikroskopische Spitzen vorhanden sind. Nach der Behandlung werden die Proben vor den Spitzenzähler gebracht und der Rezipient geschlossen. Er wurde auf o,5 mm Hg ausgepumpt und dann 8o mm Stickstoff und 2o mm Alkohol eingelassen. 5 - 6 min. nach dem Feilen konnte mit der Messung am Spitzenzähler begonnen werden.

Figur 7 zeigt die Tribo-Postelektronenemission aus einer gefeilten Aluminiumoberfläche. Die Emission hat 5 min. nach dem Feilen einen Betrag von 176 Zäh-

Figur 7 Postelektronenemission bei gefeiltem Aluminium

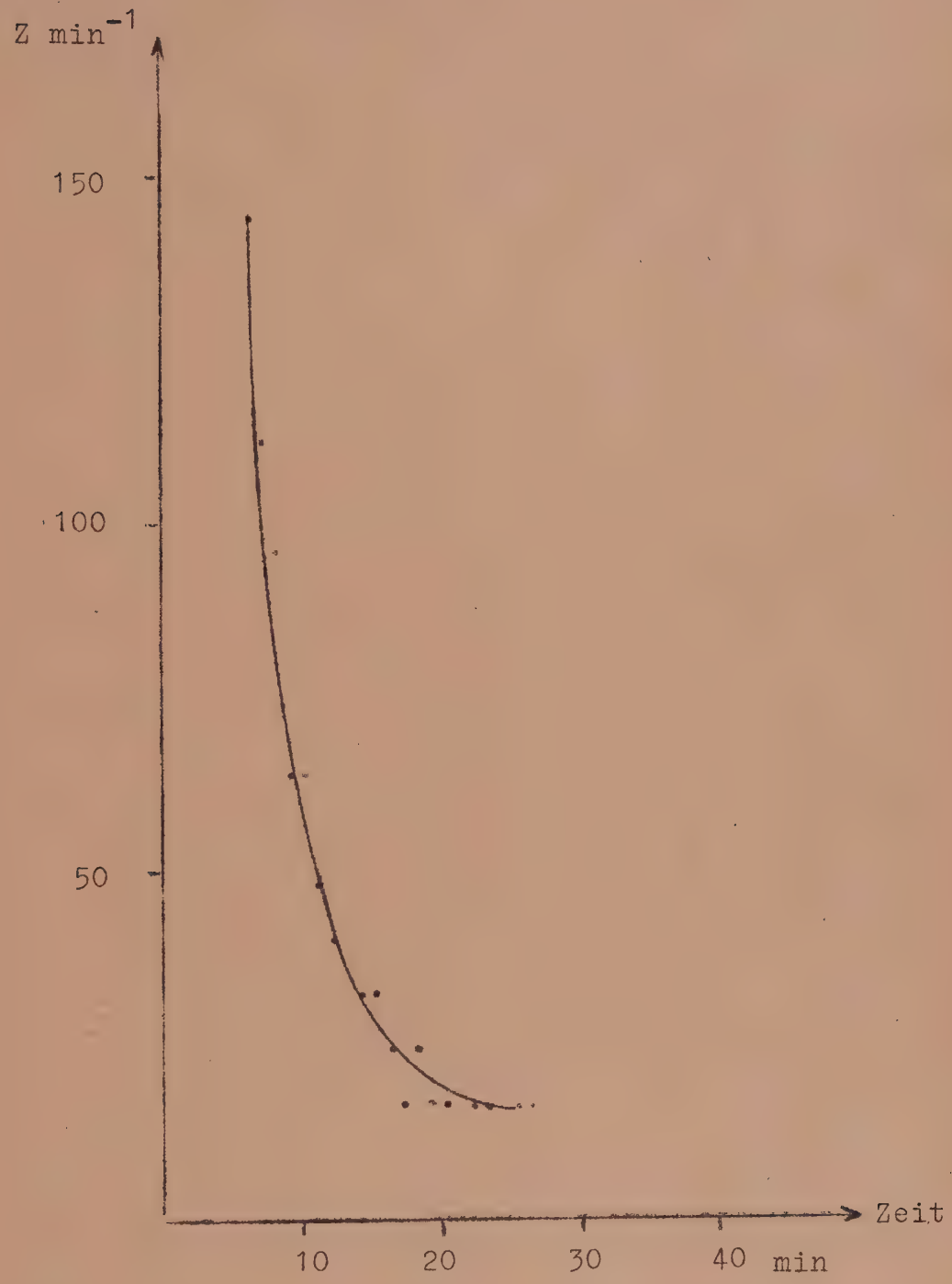


Fig.8 Zeitliche Abklingkurve von gefeiltem Messing

lungen pro Minute (z min^{-1}). Sie nimmt mit der Zeit sehr stark ab und ist nach 21 Minuten auf den Wert des Nulleffektes abgeklungen. Dieser beträgt bei der Stickstoff-Alkohol-Füllung 16 Z min^{-1} . Die Abklingkurve zeigt ein exponentielles Gesetz der Intensitätsabnahme. Dasselbe ist bei der Exoelektronenemission aus einer gefeilten Messingoberfläche der Fall (Figur 8). Die Anfangsintensität I_o ist 144 Z min^{-1} . Die Elektronenemission dauert 22 min. an .

In Abschnitt 1, Kap. II haben wir gesehen, dass die Elektronenemission bei gefeilten Oberflächen auf die Erholung der gestörten Struktur zurückgeführt werden kann. Die bei der mechanischen Bearbeitung zugeführte Energie wird zu 5 - 15 % in innere Energie des Metalls übergeführt. Es bilden sich Versetzungen und Störungen des Gefüges aus. Die Aufspeicherung der Energie dürfte in den Elektronenhüllen erfolgen, da die Änderung der Gitterkonstanten bei plastischer Verformung zu geringfügig ist (43, S.85).

Die Elektronen geraten also in angeregte Zustände, aus denen sie durch die normale thermische Bewegung emittiert werden können. Ein Teil der angeregten Zustände wird in Haftstellen(41,22)

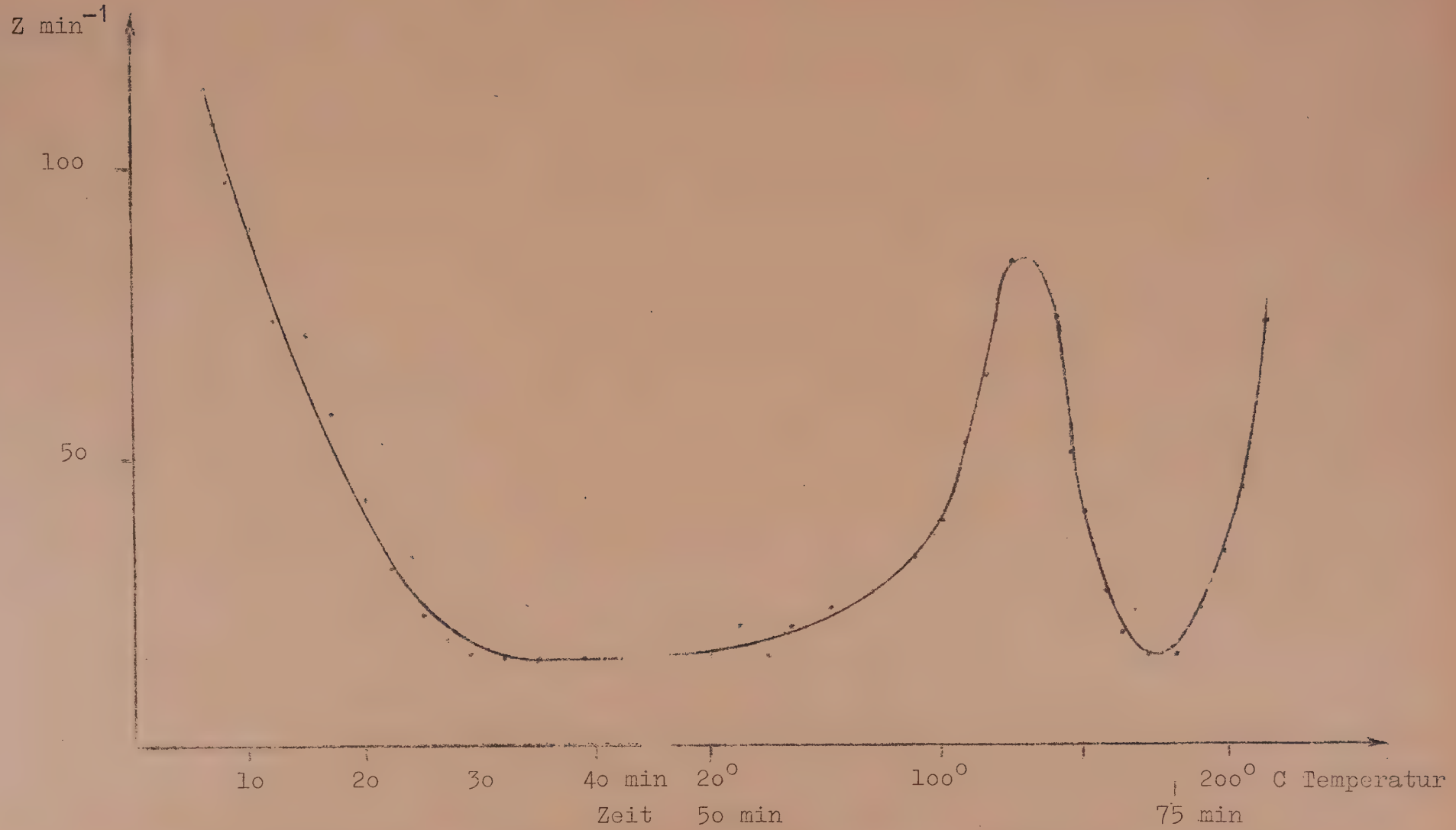


Fig. 9 Zeitliche Abklingkurve von gefeilten Eisen.

Fig. 1o Elektronenemission bei Erwärmung nach dem zeitlichen Abklingen.

konserviert,und gelangt erst später zur Emission, wodurch sich ebenfalls eine Postelektronenemission ergibt.-Wir sehen also,daß auch bei der mechanischen Bearbeitung die Elektronen über Haftstellen emittiert werden können,die bei der Behandlung gebildet worden sind.

Die Elektronenemission aus einer gefeilten Fe-Oberfläche ist in Figur 9 wiedergegeben. Sie fällt etwas langsamer ab und ist erst nach 30 min abgeklungen.-Wenn man 20 min danach die Eisenprobe langsam erwärmt,so zeigt sich eine erneute Emission,die mit steigender Temperatur zunimmt.Bei 130° hat sie ein Maximum; sie fällt dann wieder ab,und bei 210°C ist wieder ein Anstieg der Emission zu beobachten (Fig.10).Bei dieser Temperatur wurde von Kramer bereits früher bei Widerstandsmessungen die Umwandlung einer amorphen in die kristalline Modifikation an dünnen Schichten beobachtet. Er nimmt daher an,daß bei der Oberflächenbehandlung teilweise eine amorphe Phase entsteht, die als Beilby-Schicht schon länger diskutiert wird.Durch die Temperaturerhöhung wird die Kristallisation der amorphen Oberflächenschicht beschleunigt. Ob diese Rückbildung allerdings an eine bestimmte Temperatur gebunden ist, konnte noch nicht einwandfrei geklärt werden(7).

Es ist eher anzunehmen, dass bei 13o° und bei 21o° C die Aktivierungsenergien für bestimmte Haftstellengruppen aufgebracht werden, wie es weiter unten in Kapitel VI eingehend diskutiert wird.

V. Die Emission von Elektronen aus aufgedampften Metallschichten.

1.) Die chemische Adsorption.

Die Adsorption von Gasen an Festkörpern wird in zwei Hauptklassen eingeteilt, je nachdem ob die Adsorption physikalischer oder chemischer Natur ist. Die physikalische Adsorption wird auch van der Waals'sche Adsorption genannt, da bei ihr die van der Waals'schen Kräfte wirken. Dabei wird eine nur kleine Adsorptionswärme von 5 kcal/mol frei und der Adorptionsprozess ist reversibel.

Bei der chemischen Adsorption werden chemische oder Valenz-Kräfte wirksam. Diese "Chemisorption" kann nur schwer rückgängig gemacht werden. Die Adsorptionswärme ist so gross wie bei chemischen Reaktionen (2o - 1oo kcal/mol). Die chemische Adsorption richtet sich weitgehend nach den Eigenschaften der chemischen Verbindung

von Sorbend und Adsorbens.- Oft ist für die Chemisorption eine Aktivierungsenergie von 5 kcal/mol oder etwas mehr erforderlich. Man spricht dann von der aktivierten Adsorption.

2.) Die Herstellung der aufgedampften Schichten.

Für das Aufdampfen wurde der Rezipient zunächst auf $5 \cdot 10^{-5}$ Torr ausgepumpt. Es wurde eine dreistufige Quecksilber-Diffusionspumpe verwandt, die eine Saugleistung von 5 l/sec. hatte. War der Enddruck erreicht, so wurde das Versuchsmetall auf einem Schiffchen erhitzt. Dieses Blech aus Wolfram, Molybdän oder Nickel wurde unter Zugspannung durch 2 Klemmen gehalten, über die die Stromzuführung erfolgte. Die Halterung musste das Verdampfungsblech gespannt halten, da sich das Metall durch die Erhitzung stark ausdehnte. Das Schiffchen wurde mit 26 Amp. und 4 Volt geheizt. Der Heizstrom wurde primärseitig durch ein Potentiometer geregelt. Das Aufdampfblech war in der Mitte verengt, damit hier durch den höheren Widerstand eine hohe Temperatur entsteht.

Um das Heizschiffchen befand sich ein Glaszylinder, durch dessen obere Öffnung von 22 mm der Metalldampf auf den Kondensor dampfte. Dadurch entstand eine aufgedampfte Schicht, die dicker

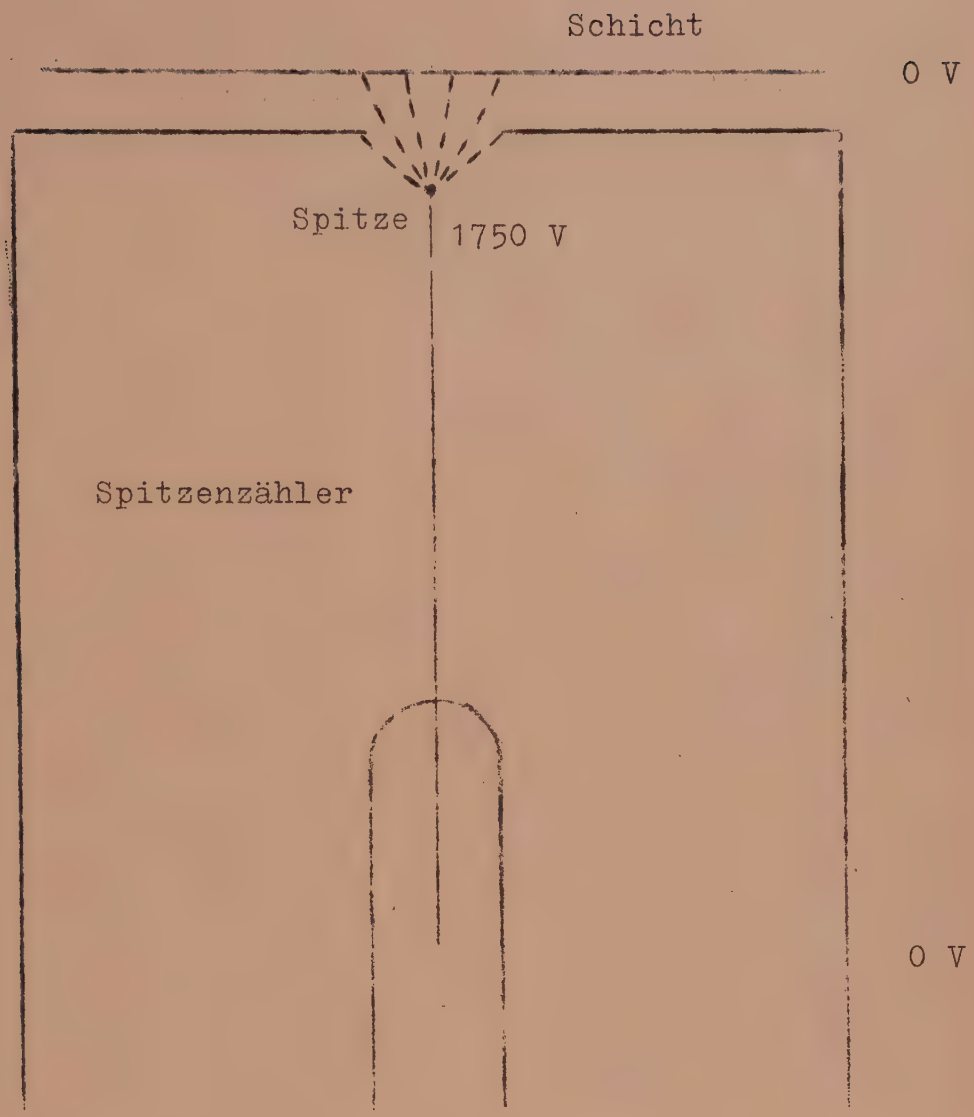


Fig.11 Feldverteilung an der Meßstelle
(Zähler stehend angeordnet)

Maßstab 4 : 1

als 3000 Å war. Sie wurde vor den Spitzenzähler geschwenkt, dessen obere Öffnung einen Durchmesser von 4 mm hatte. Die Schicht war also wesentlich grösser als die Öffnung des Spitzenzählers. Dadurch konnten keine Unsymmetrien oder Randstörungen auftreten, sodass die Bedingungen bei allen Messungen die gleichen waren. Die Messungen können also ohne Umrechnungen mit einander verglichen werden.

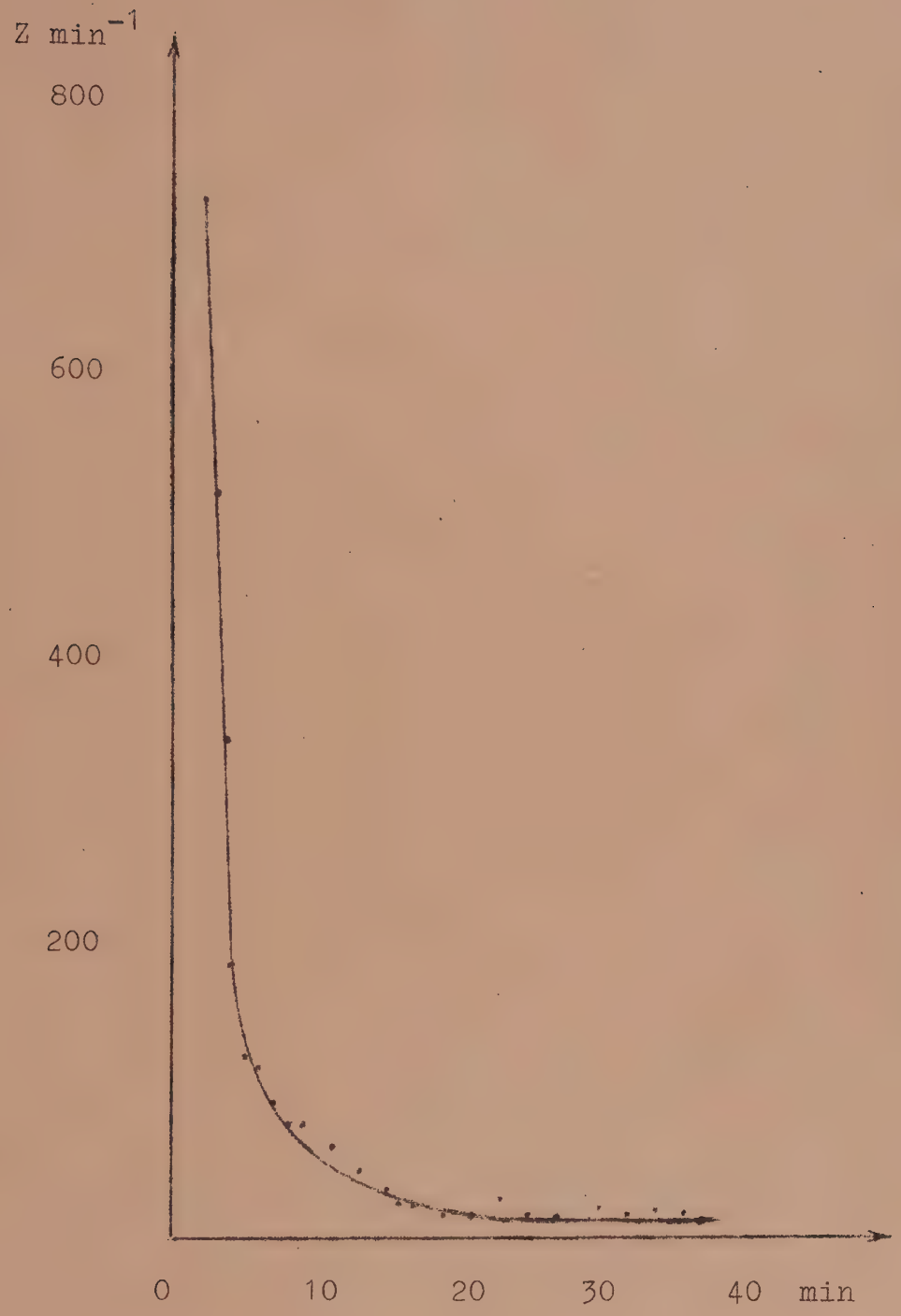
Die Feldverteilung und die geometrischen Masse an der Meßstelle sind in Figur 11 wiedergegeben. Aus dem Radius der Öffnung am Spitzenzähler von 4 mm errechnet sich eine ausgemessene Fläche von 12,6 mm^2. Wenn man die Emission pro cm^2 berechnen will, müsste man also die gemessene Intensität noch mit dem Faktor 7,95 malnehmen. Es ist allerdings anzunehmen, dass durch den Verlauf des starken elektrischen Feldes von 5000 V cm^{-1} zwischen der Spitze und der Probe Elektronen aus einer grösseren Fläche als der Öffnung des Spitzenzählers gemessen werden.

3.) Die Zeitkurven der Exoemission aus aufgedampften Metallschichten .

Da das Feilen einer Metalloberfläche eine verhältnismässig grobe Einwirkung ist, wurde in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich die Exoemission aus frisch aufgedampften Schichten beobachtet. Die Metalle wurden im Hochvakuum auf eine Glasplatte gedampft; dieser Kondensor befand sich auf Zimmertemperatur. Es bilden sich beim Aufdampfen glatte Oberflächen aus, die örtlich hohe Felder an den Oberflächen ausschliessen.

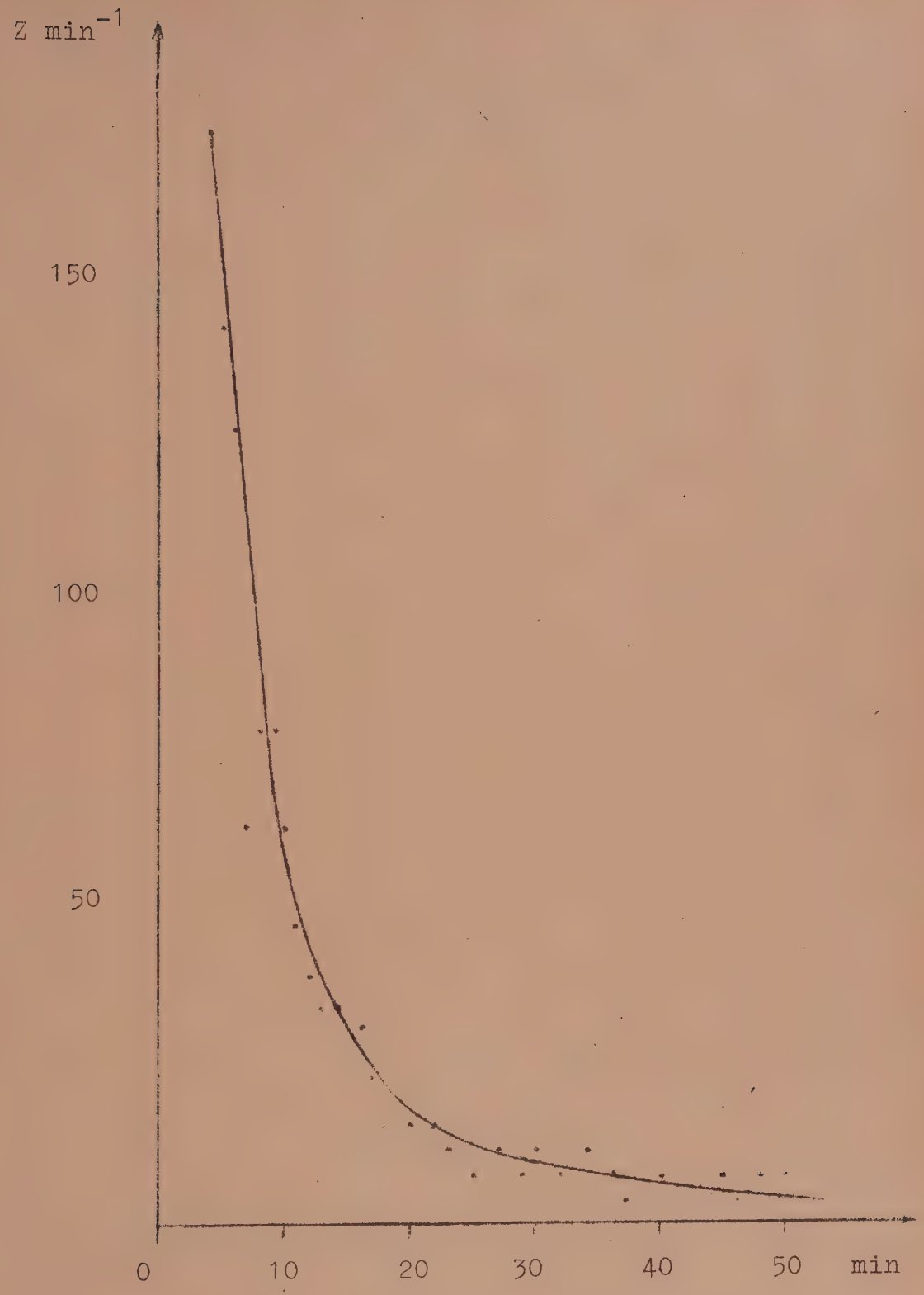
Bei diesen Versuchen wurde als Zählgas 54 mm Hg Argon und als Löschgas 6 mm Hg Alkohol verwandt. Der Begrenzungswiderstand in der Hochspannungszuleitung betrug 10^9 Ohm. Die Zählspannung war meist 1750 Volt. - Der Versuchsraum war abgedunkelt, sodass keine störende Photoemission auftreten konnte.

Wenn man nach dem Aufdampfen und dem Einlassen der Gase den Kondensor über den Spitzenzähler schwenkt, so ist eine Elektronenemission aus der aufgedampften Schicht zu beobachten. - Die Messungen konnten jeweils eine Minute nach dem Aufdampfen begonnen werden. Bei einer aufgedampften Zinnschicht ist eine Nachemission zu beobachten,

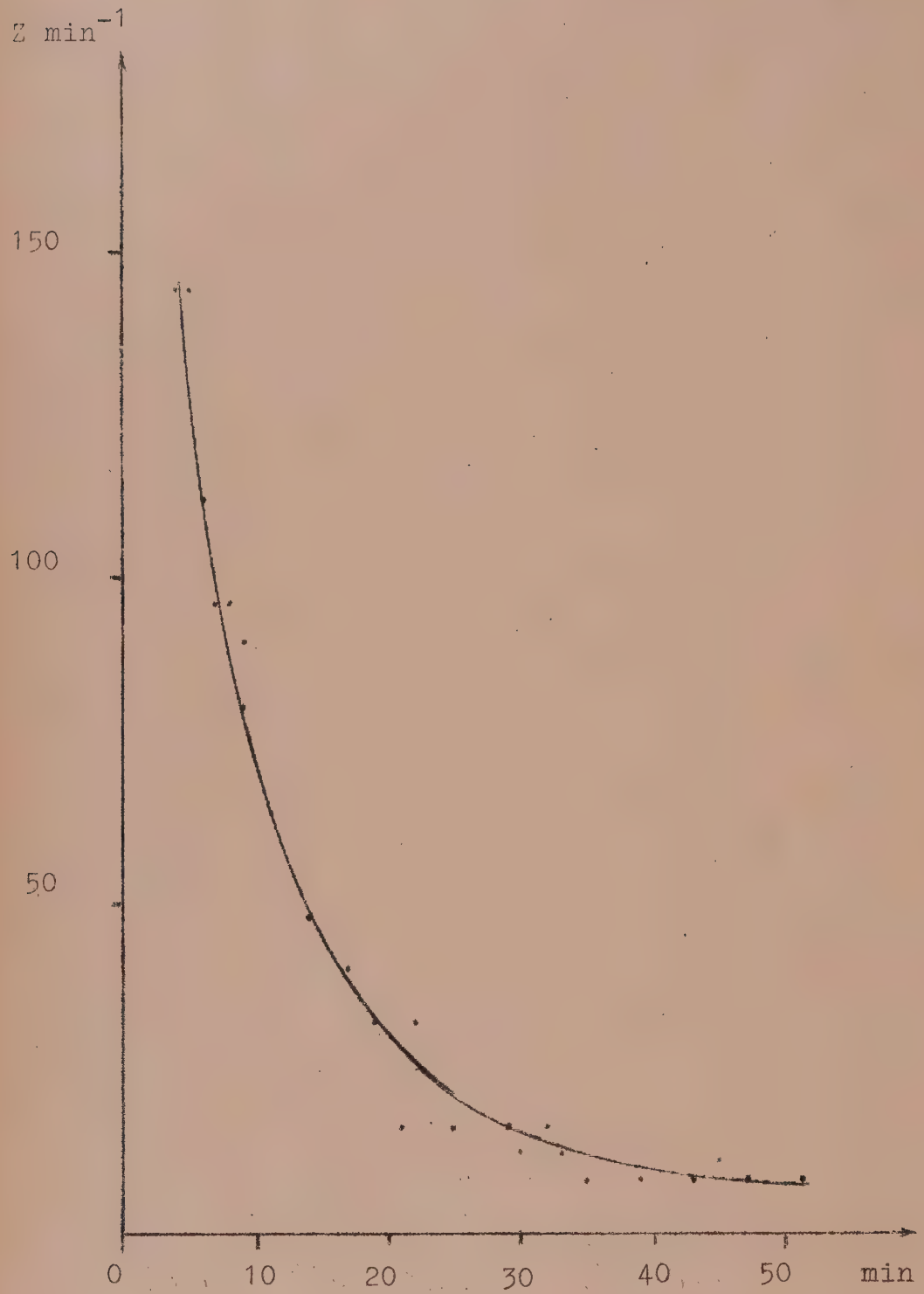


Figur 12 Postelektronenemission bei einer aufgedampften Goldschicht

Figur 13 Postemission bei einer aufgedampften Nickelschicht

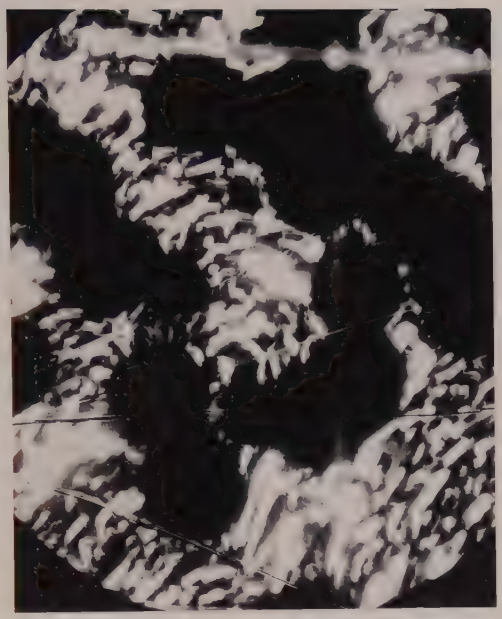


Figur 14 Postelektronenemission bei aufgedampftem Zinn



Figur 15 Zeitliches Abklingen der Exoelektronenemission aus einer aufgedampften Antimonschicht

die mit der Zeit exponentiell abnimmt (Figur 28). Sie ist nach 5o min beendet (Figur 14). Bei Gold ist die Anfangsintensität wesentlich stärker, nämlich 736 Z min^{-1}. Die Emission ist nach 35 min abgeklungen (Figur 12). Bei Nickel ist eine Postelektronenemission mit I_o= 128 Z min^{-1} zu beobachten (Figur 13). Bei Antimon ist die Anfangsintensität 144 Z min^{-1}. Die Emission klingt aber langsamer als bei den vorherigen Proben mit der Zeit ab, sodass die Gesamtemission I_g= 1536 Z grösser ist als bei Nickel oder Zinn(Figur 15). Die längere Nachemission bei Antimon ist dadurch zu erklären, dass wegen der explosionsartigen Kristallisation des Antimons (33) viele Haftstellen gebildet werden, die bei der plötzlich vorhandenen hohen Kristallisationsenergie auch sehr zahlreich besetzt sind(Figur 16). Bei der in Abbildung 16 wiedergegebenen Antimonschicht erfolgte 1 min nach Beginn der Kristallisation 1.Art explosionsartig die Ausbreitung der Kristallisation 2.Art.-Die aufgedampften Schichten sind nämlich zunächst amorph, da sie bei Kondensation auf dem Schichtträger sehr rasch zur Abkühlung kommen. Bei Antimon erfolgt die Kristallisation in zwei Arten (33). Zunächst bilden sich Kristallkeime,die sich kreisförmig vergrössern. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist ungefähr 1-1o μ/sec. Sie ist abhängig von der Aktivierungsenergie E_A, die 2o kcal/mol beträgt.



Aufgedampftes Antimon, kristallisiert

(Vergrösserung 200-fach)

Abbildung 16

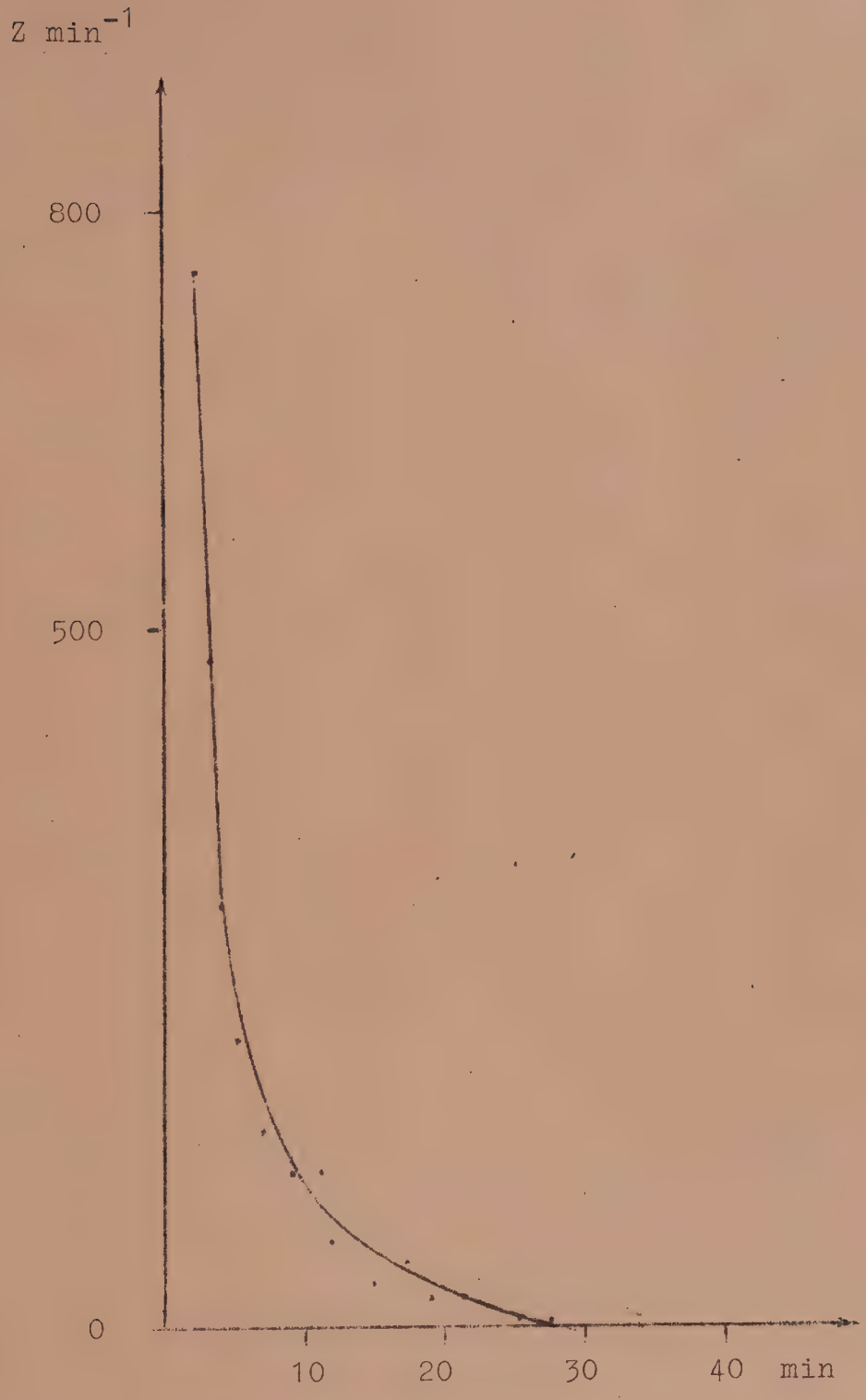
Die Wachstumsgeschwindigkeit v ist dann

$$v = A \cdot e^{-\frac{E_A}{k \cdot T}}$$

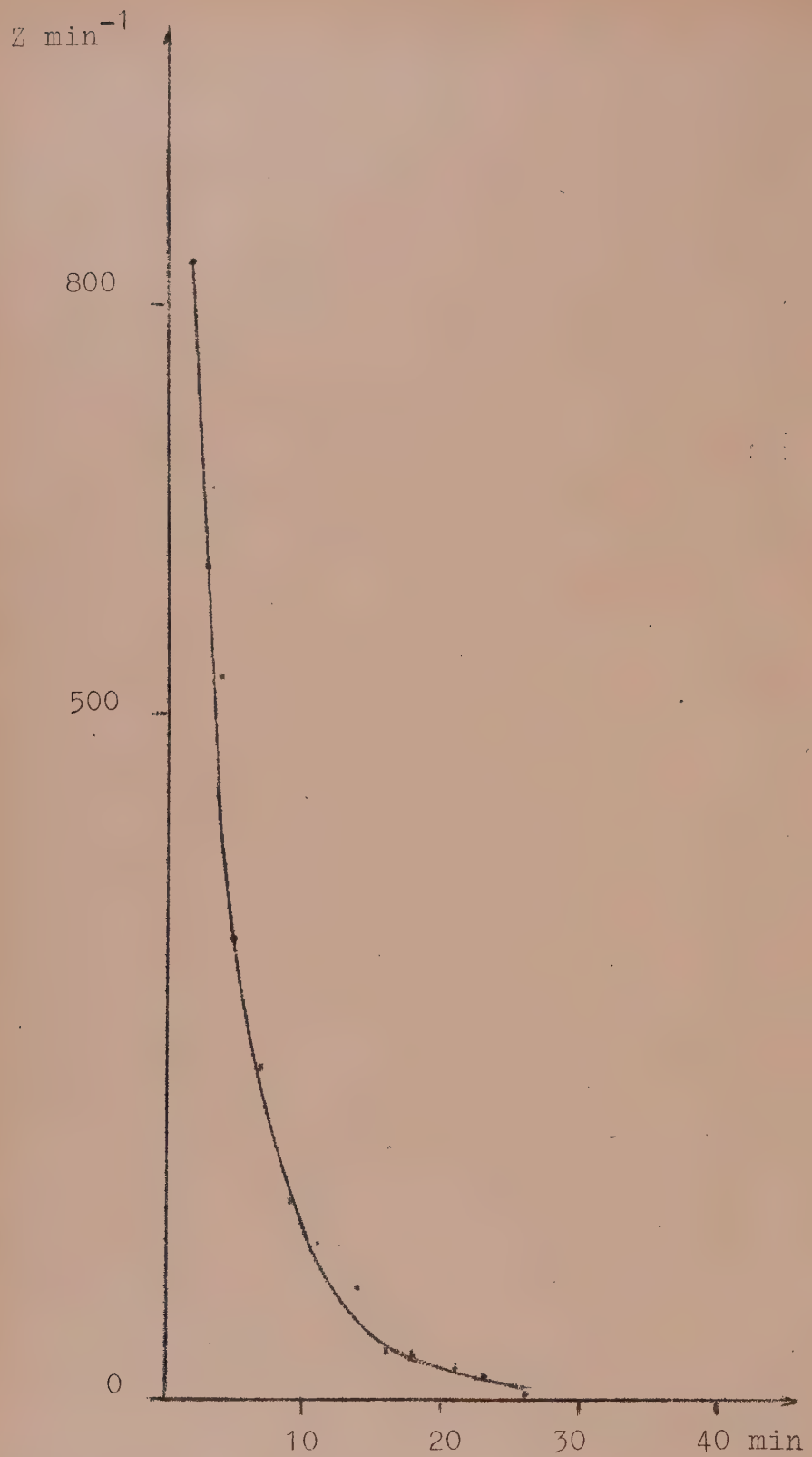
Die Wachstumskreise sind auf der Abbildung 16 gut zu sehen und zeigen das hexagonal-rhomboedrisch kristallisierte Antimon. Dies ist die Kristallisation erster Art. Es kristallisiert aber auch noch in einer zweiten Art, die bei dickeren Schichten (grösser als 2000 Å) sehr schnell verläuft. Es bilden sich dabei plötzlich während des Aufdampfens eine Vielzahl kleiner Kriställchen, die die langsame Kristallisation erster Art überraschen.

Die zeitliche Abklingkurve bei der Exoemission von Aluminium hat eine Anfangsintensität von 784 Z min^{-1} (Fig.17). Hier wie auch bei Blei ist wieder ein Abklingen der Emission nach einer Exponentialfunktion zu beobachten (Figur 18,25 und 27).

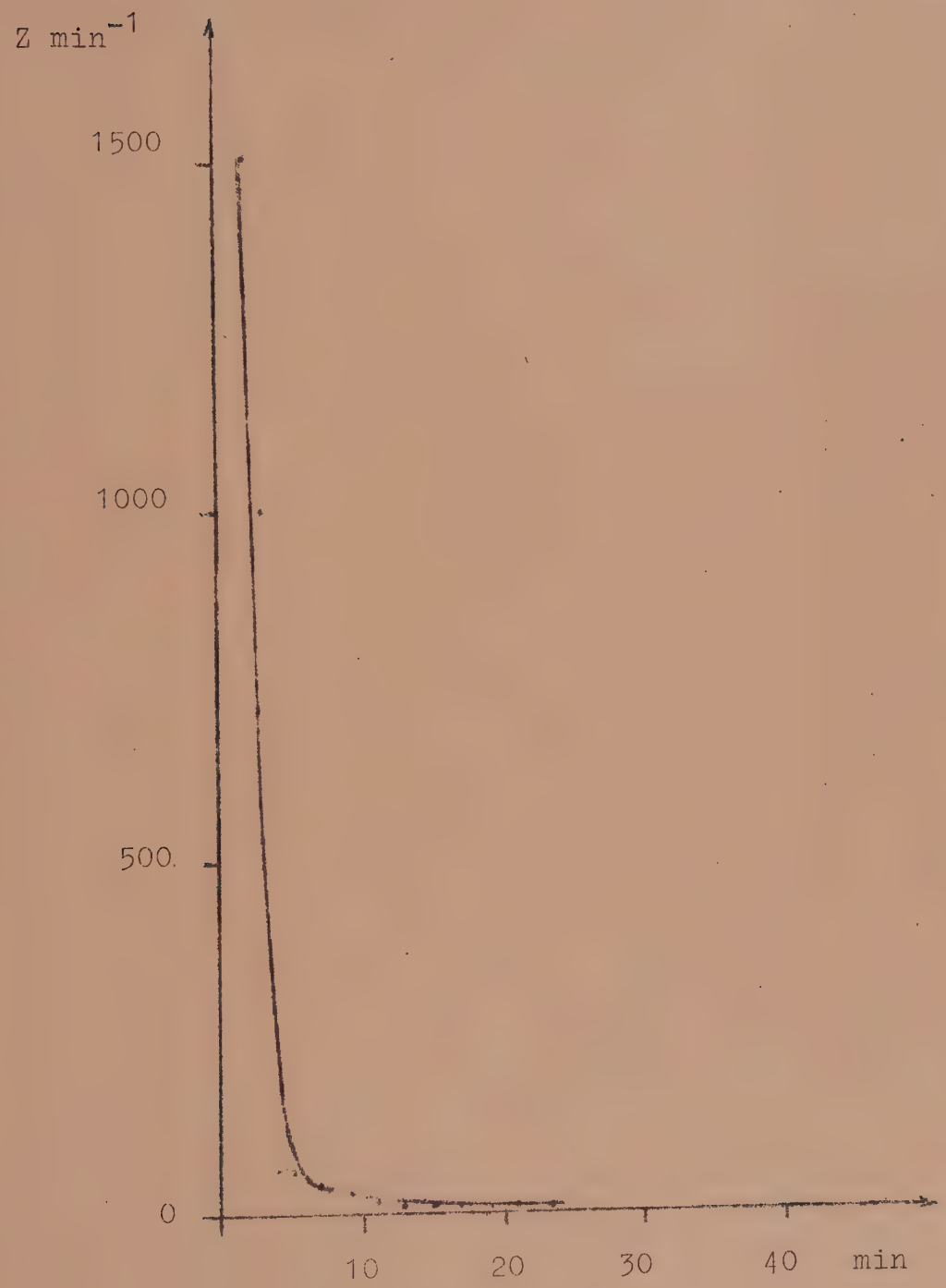
Die quantitativen Messungen der Exoemission sind auf Grund der verschiedenen Komponenten in den Metalloberflächen noch mit ähnlichen Ungenauigkeiten behaftet, wie das bei der Physik der Halbleiter der Fall ist. Die Exoemission ist von vielen Faktoren abhängig und daher



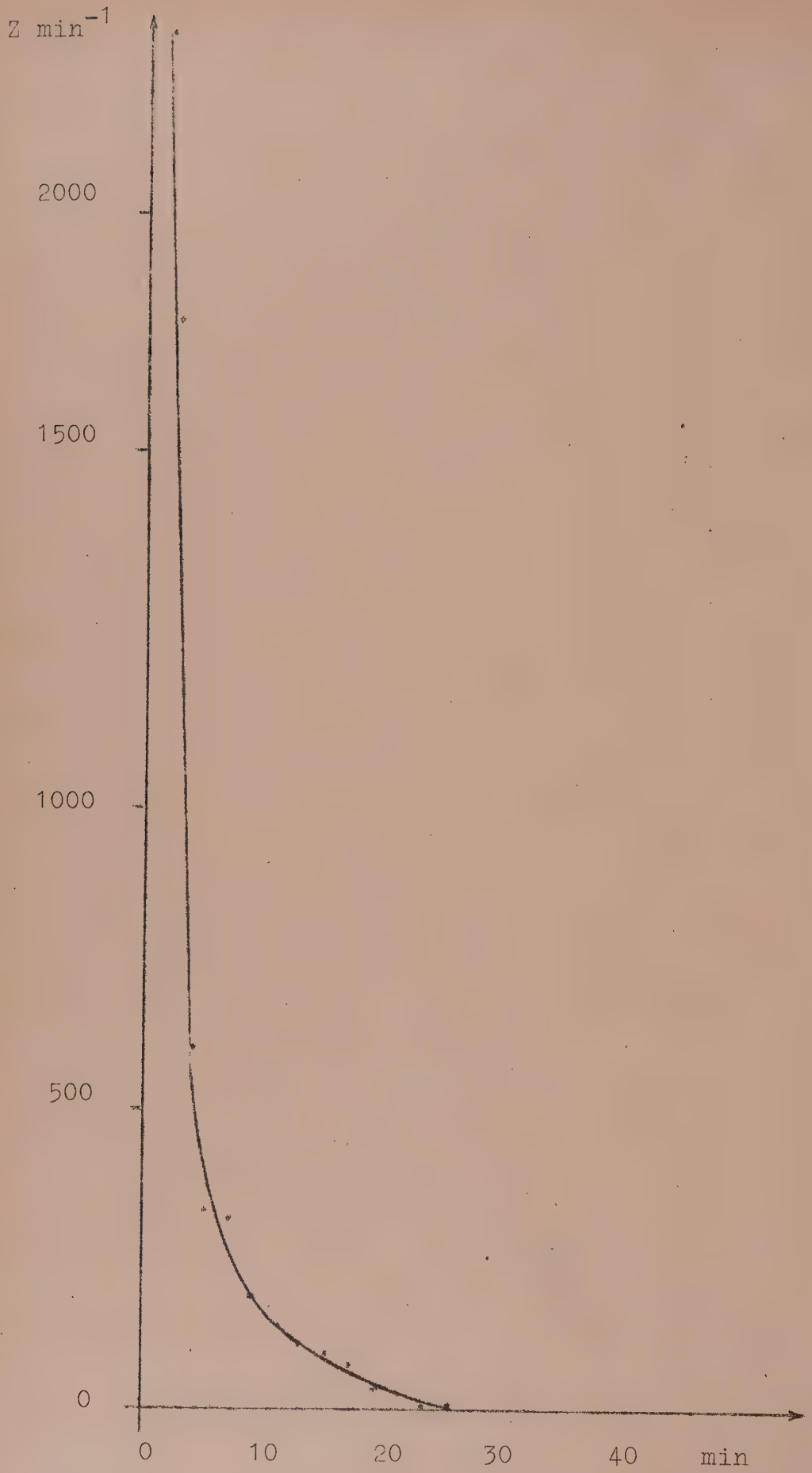
Figur 17 Postelektronenemission bei aufgedampftem Aluminium .



Figur 18 Postemission bei Blei (aufgedampft)



Figur 19 Postemission bei Beryllium

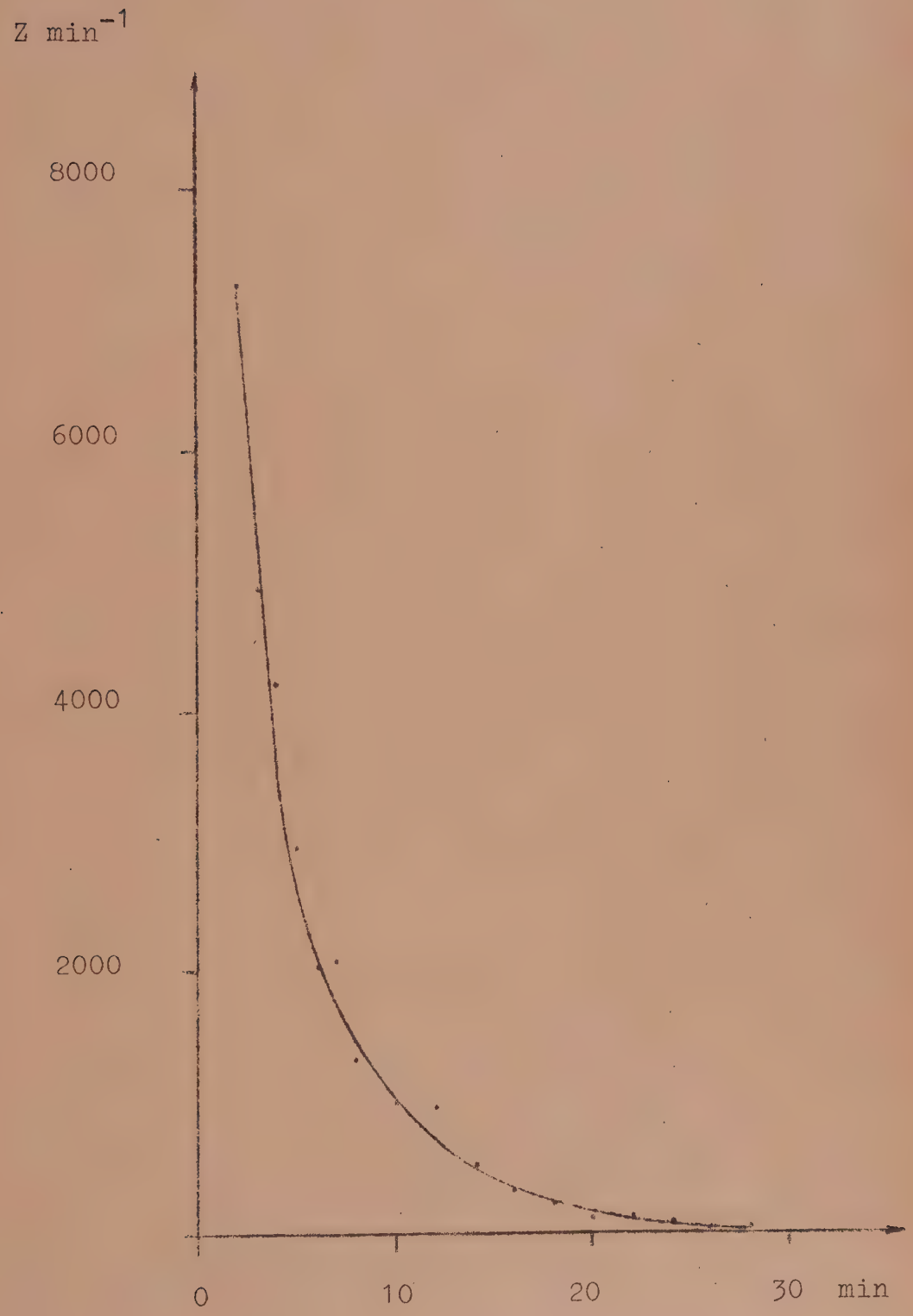


Fiugur 20 Postemission bei Magnesium

ist die Reproduzierbarkeit der Messungen nicht sehr gut. Die Werte schwanken mit dem Faktor o,2. Zum Beispiel ist die Haftstellenkonzentration eine Funktion der Verunreinigungen und des strukturellen Gefüges, die wiederum eine Funktion der Zeit und der Temperatur sind.

Die Exoelektronenemission bei Beryllium und bei Magnesium hat eine grosse Anfangsintensität. Bei Beryllium beträgt sie 1552 Z min^{-1}, und bei Magnesium 2304 Z min^{-1}. Sie fällt aber mit der Zeit sehr stark ab und ist nach 33 und 26 min. nicht mehr wahrzunehmen. (Figur 19 und 20).

Bei aufgedampften Schichten kann die Exoelektronenemission sowohl auf die Kristallisation, als auch auf die chemische Adsorption an der Oberfläche zurückgeführt werden. Die aufgedampften Schichten sind zunächst amorph oder feinkristallin, da sie bei der Kondensation auf dem Schichtträger sehr schnell zur Abkühlung kommen. Mit der Zeit kristallisiert dann die Schicht, wobei die Kristallisationswärme frei wird. Diese Energie wird teilweise den Elektronen zugeführt, wodurch sie in Haftstellen gelangen, aus denen sie dann durch die normale thermische Bewegung in das Leitungsband gelangen (Figur 38). Die Elektronen können allerdings auch schon während des Aufdampfens in solche Haftstel-



Figur 21 Postelektronenemission bei Kalium

Figur 22 Postelektronenemission bei Natrium (aufgedampft)

Figur 23 Postelektronenemission bei Strontium

Figur 24 Postelektronenemission bei Kalzium

len kommen. Die Haftstellen sind hohe energetische Zustände, in denen die Elektronen längere Zeit verweilen können. Sie werden gebildet durch Gitterstörungen, oder durch besondere Oberflächenzustände der Elektronen (49).

Ausser der Kristallisation tritt aber auch mit der Zeit eine Chemisorption an der Oberfläche ein. Selbst im Hochvakuum aufgedampfte Schichten sind noch mit Sauerstoff vermischt, wodurch sich Gitterstörungen und Fehlstellen ausbilden. Auch befinden sie sich für die Adsorption noch in einer gewissen N_2-O_2 - Atmosphäre, deren Gase eine Chemisorption langsam ermöglichen. Diese ist der Natur nach eine gehemmte chemische Reaktion, für deren Ablauf eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss. Die Adsorption dauert also eine Zeit lang an und löst in der Argon-Alkohol-Atmosphäre ebenfalls eine Postemission aus.

Die Exoemission ist bei den Alkali- und Erdalkali-Metallen am grössten. In Figur 21 ist die Elektronenemission bei Kalium wiedergegeben. Die Anfangsintensität ist 7948 Z min^{-1} und ist von allen gemessenen Stoffen am grössten. Kalium hat auch die kleinste Austrittsarbeit. Es ergibt sich also ein ähnlicher Zusammenhang wie bei der

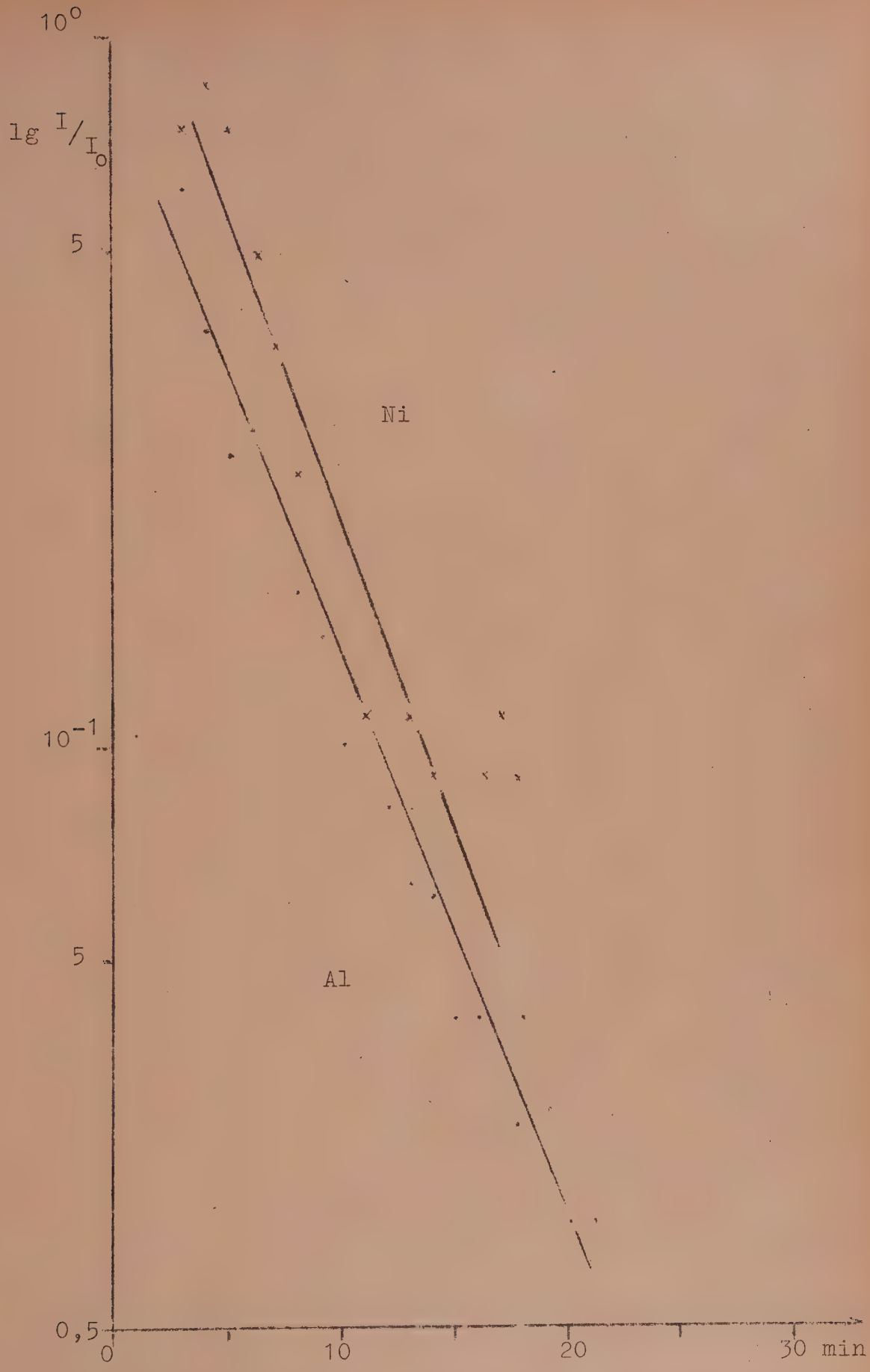
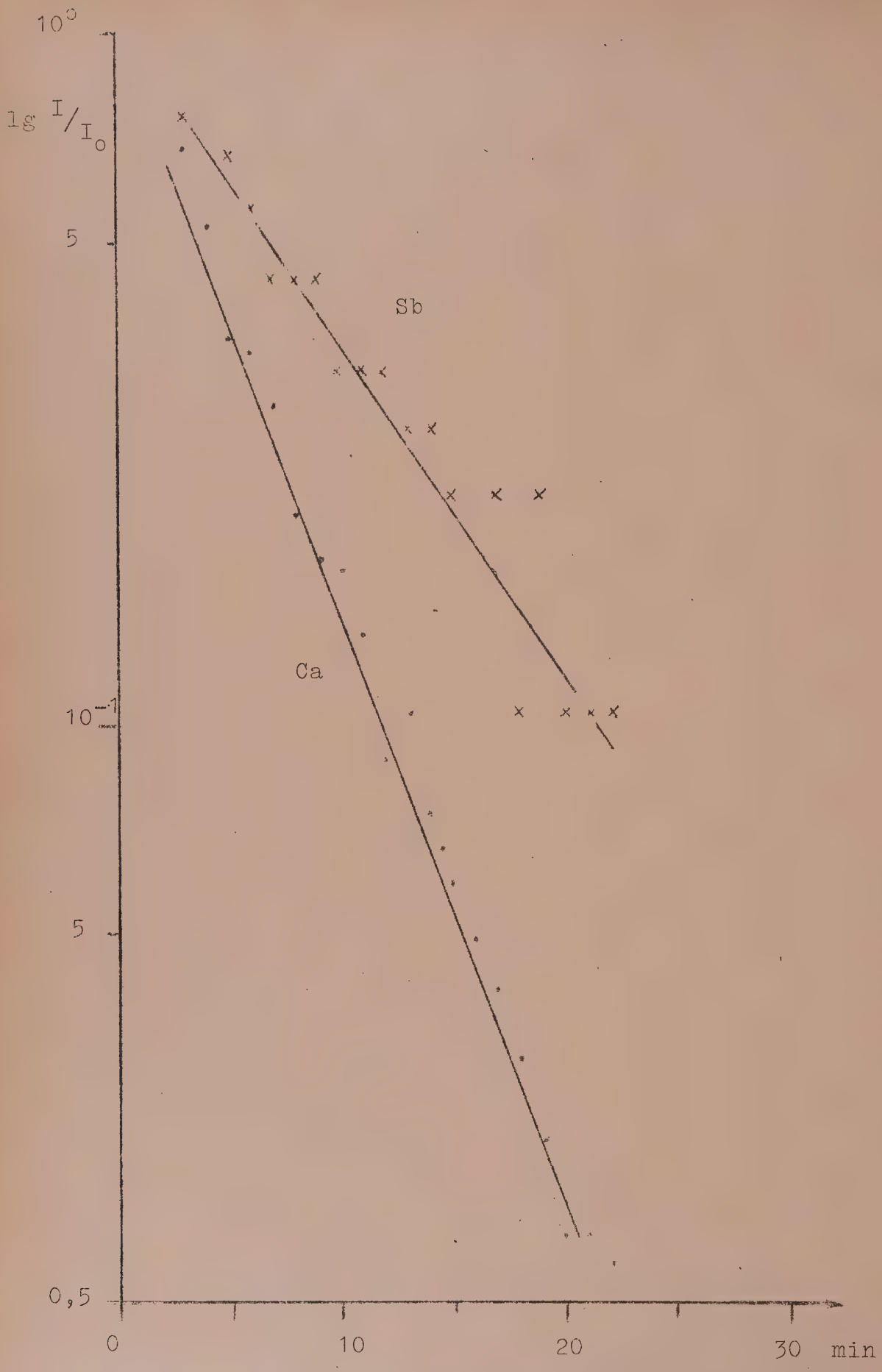
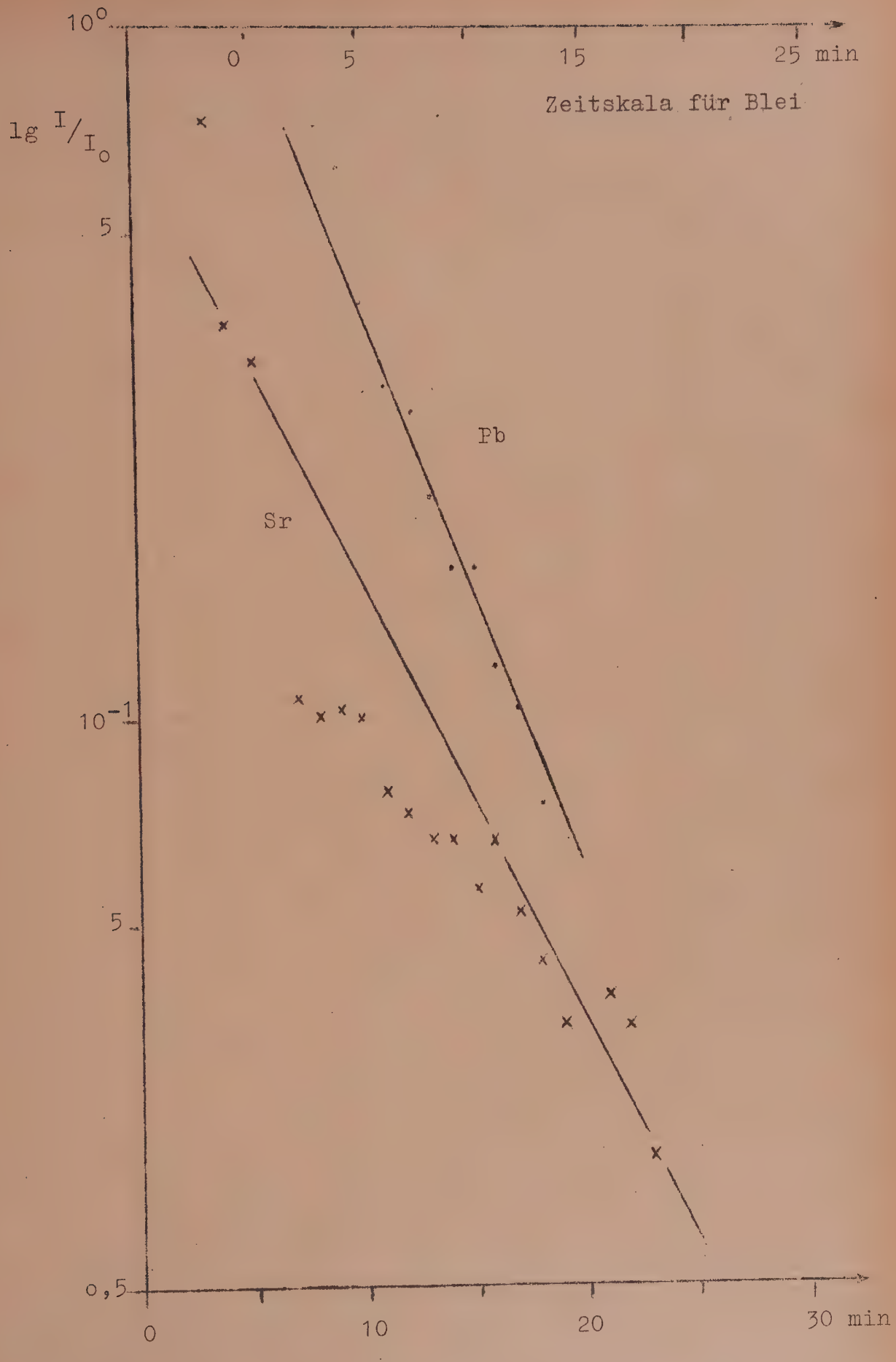


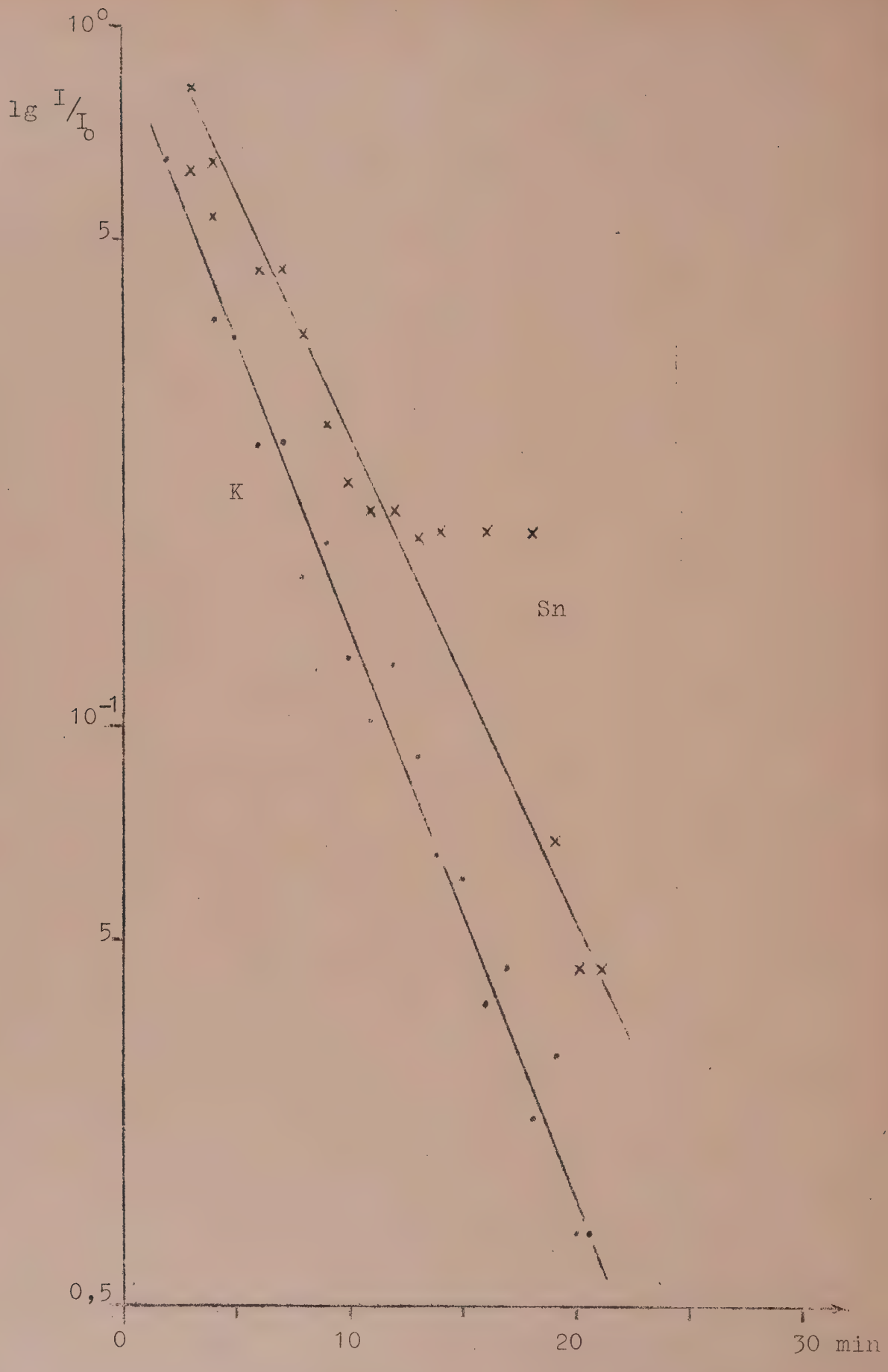
Fig.25 Postelektronenemission bei aufgedampftem Aluminium und Nickel (halblogarithmische Darstellung)



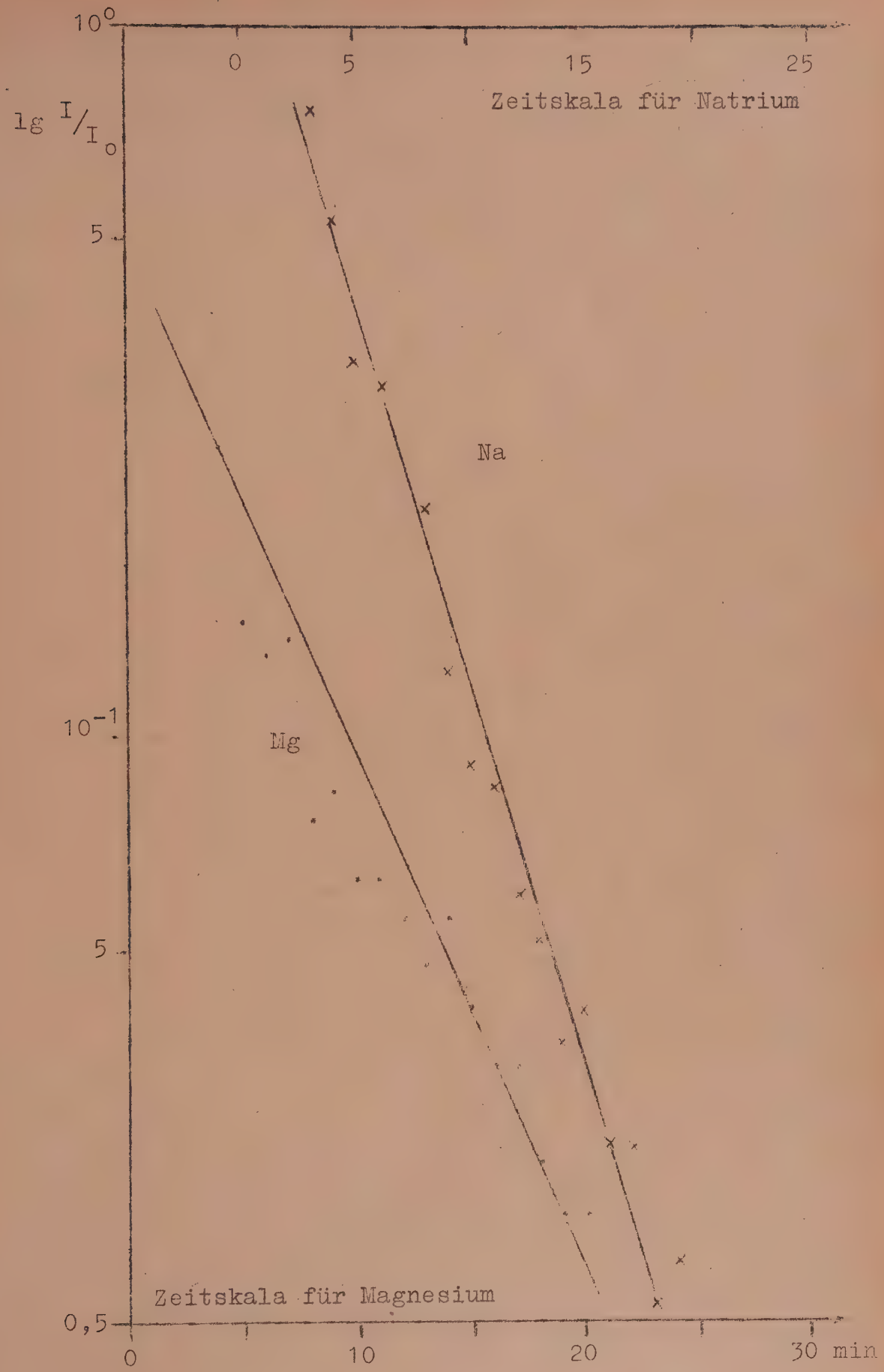
Figur 26 Postemission bei Kalzium und Antimon



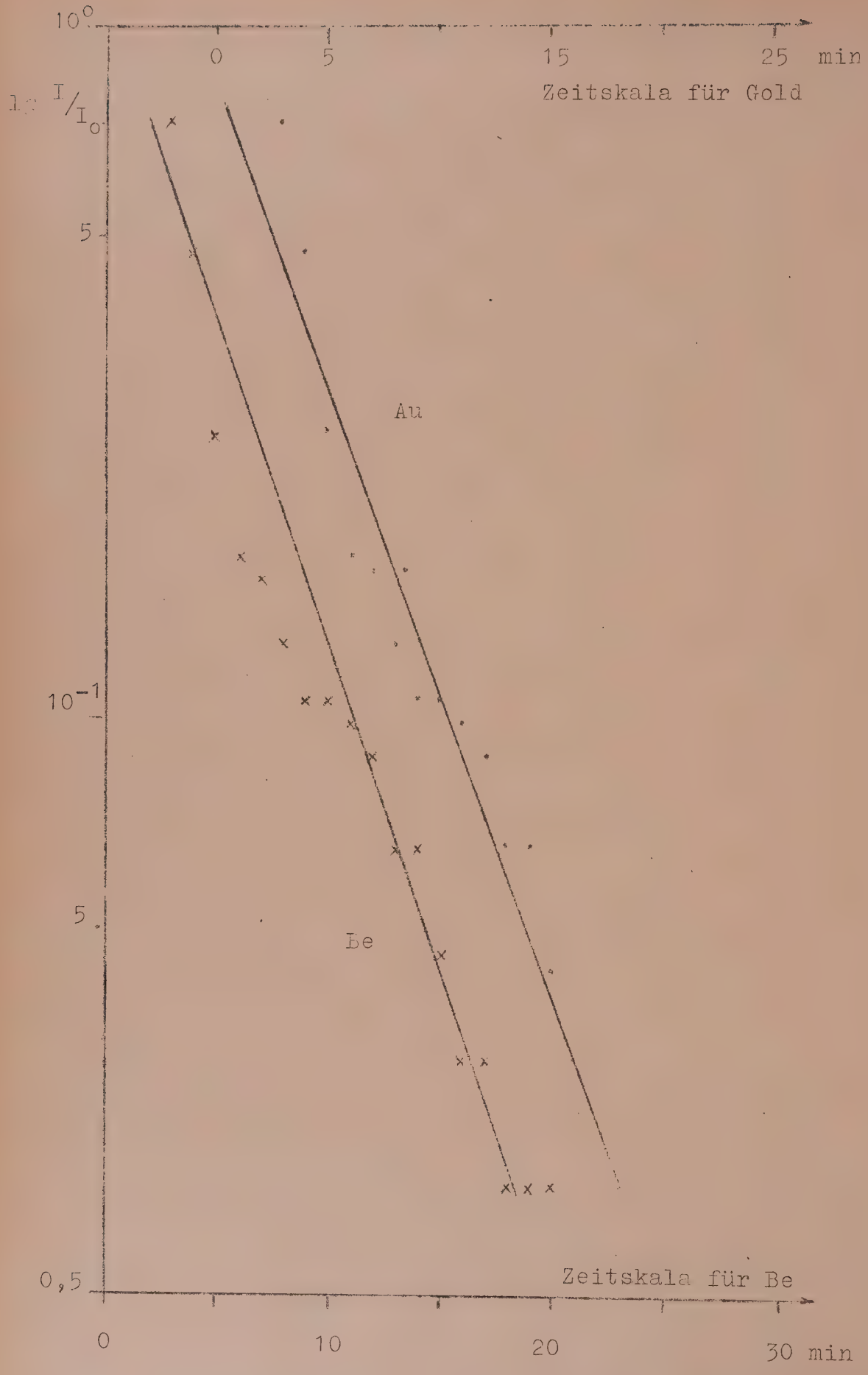
Figur 27 Postemission bei Blei und Strontium



Figur 28 Postemission bei Kalium und Zinn



Figur 29 Postemission bei Magnesium und Natrium



Figur 30 Postemission bei Beryllium und Gold

Die Abklingzeit τ der Exoelektronenemission bei aufgedampften Metallen

	τ (min)		τ (min)		τ (min)
		Be	4,27		
Na	3,68	Mg	5,57	Al	5,1
K	4,82	Ca	4,67	(Al gefeilt	6,67)
Au	4,84	Sr	6,19		
				Ni	5,72
Sn	5,72	Sb	8,46		
Pb	4,84				

Tabelle 31

Glühemission. Bei Natrium, Strontium und Kalzium (Figur 22 - 24) ist die Emission ebenfalls sehr hoch.

Wenn man die Abklingkurven der Exoemission halblogarithmisch darstellt, so erhält man gerade Linien, von denen auf ein exponentielles Abklingen der Elektronemission geschlossen werden kann(Figur 25 - 29). Die Abklingfunktion kann dargestellt werden durch die Gleichung

$$I(t) = I_o \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

In halblogarithmischer Darstellung

$$\lg {}^{I}/_{I_o} = -\frac{t}{\tau} \cdot \lg e$$

ergibt sich aus der Steigung der Geraden die Abklingzeit τ , die für das Abklingen der Emission charakteristisch ist. In Tabelle 31 sind die Abklingzeiten der gemessenen Kurven wiedergegeben. Die Werte für τ schwanken zwischen 3 bis 8 min. Ein gewisser Zusammenhang der τ -Werte mit der Stellung der Metalle im periodischen System konnte von uns festgestellt werden. Je tiefer ein Element in einer Gruppe steht, um so grösser ist im allgemeinen seine Abklingzeit. Dieser Zusammenhang kann darauf zurückgeführt werden, dass die tieferen Elemente eine kleinere Austrittsarbeit haben, bei der auch

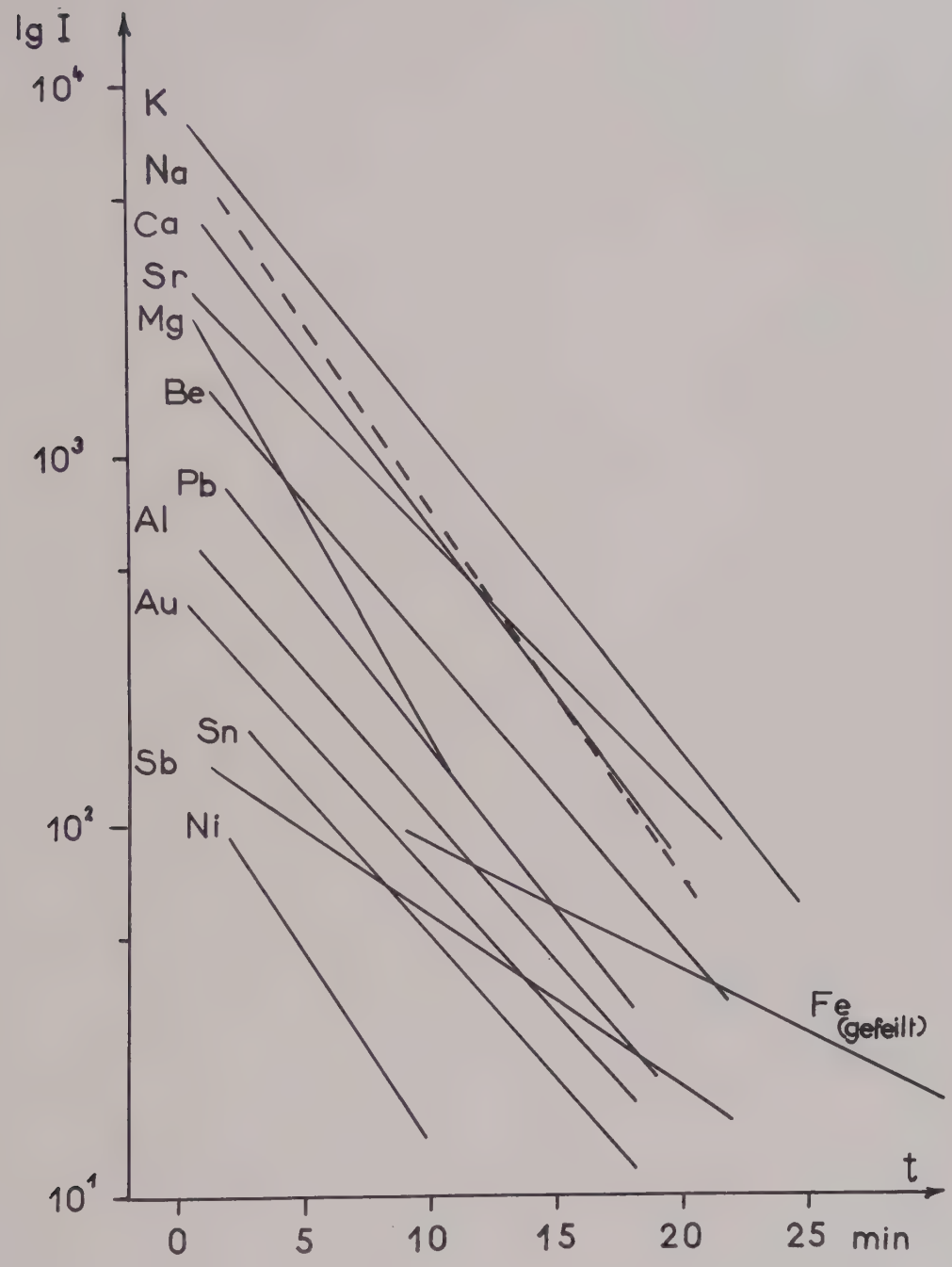


Fig. 32 Die Exoemission bei verschiedenen Metallen in halblogarithmischer Darstellung

Elektronen mit kleinerer Energie emittiert werden. können. Auf den Einfluss der Austrittsarbeit soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden. In Abbildung 32 ist noch einmal ein zusammenfassender Überblick von den Abklingkurven in halblogarithmischer Darstellung gegeben. Von Kramer (13) wurde bereits eine solche Übersicht gemacht, die für Nickel und Eisen die gleichen Steigungen zeigt.

4.) Die Abhängigkeit der Exoelektronen-Emission von der Austrittsarbeit der Metalle.

Bei der Emission eines Elektrons sind drei Energieanteile zu beachten (35). Erstens ein Anteil zur Überwindung der negativen Bindungsenergie des Elektrons $E_{B,El}$, zweitens die Austrittsarbeit w und ausserdem die kinetische Energie, die das Elektron nach dem Verlassen des Festkörpers hat. (s. Figur 37).

Wenn ein Elektron durch die Behandlung einer Oberfläche oder durch andere energieliefernde Prozesse in eine Haftstelle gehoben wird, so ist die Bindungsenergie $_{El}$ im wesentlichen überwunden. In der Haftstelle ist das Elektron gebunden, sodass es nicht sofort in den Grundzustand zurückfällt.

Metalle	Gesamt - Emission I_g ($Z\ cm^{-2}$)	Austritts-Potential Φ (V)	kinet. Elektronenenergie
		nach (45)	nach (16)
Nickel	7020	5,01	große kinetische Elektron.-Energie
Zinn	9790	4,51	
Antimon	$129 \cdot 10^2$	4,38	
Gold	$239 \cdot 10^2$	4,76	
Aluminium	$256 \cdot 10^2$	4,25	
Blei	$313 \cdot 10^2$	4,15	
Beryllium	$539 \cdot 10^2$	3,92	
Magnesium	$569 \cdot 10^2$	3,69	
Strontium	$865 \cdot 10^2$	2,25	
Kalzium	$153 \cdot 10^3$	2,96	
Natrium	$218 \cdot 10^3$	2,33	
Kalium	$261 \cdot 10^3$	2,26	kleine kinetische Elektronenenergie

Tabelle 33

Durch Zuführung von Wärmeenergie kann das Elektron nun bei normaler Temperatur an die untere Grenze des Leitungsbandes gelangen. Um aber aus dem Festkörper austreten zu können, muss es die Austrittsarbeit überwinden, wozu nochmals Energie aus der normalen thermischen Bewegung zugeführt werden kann, die hierfür ausreichend ist.

Wie in dem letzten Abschnitt berichtet worden ist, wurde die Postelektronenemission bei verschiedenen Metallen gemessen. Wenn man die Emissionsintensität I(t) bei einem Metall zeitlich integriert so erhält man die Gesamtemission I_g der Elektronen. Das Integral erstreckt sich über die Zeit von 1 min. nach dem Aufdampfen (Beginn der Messung)bis zur Beendigung t_n der Emission.

$$I_g = \int_1^{t_n} I(t)\, dt$$

Es konnte vom Verfasser festgestellt werden, dass die Gesamtemission mit steigendem Austrittspotential der Metalle abnimmt. In Tabelle 33 sind die Gesamtemissionen I_g bei den verschiedenen Metallen und deren Austrittspotential angegeben, zwischen denen ein eindeutiger Zusammenhang zu erkennen ist. Der abweichende Wert von I_g bei Antimon ist darauf zurückzuführen, dass das Antimon schon während des Aufdampfens explosionsartig kristallisiert.

Daher wird nur noch der untere Teil der Abklingkurve gemessen.

Die Werte für die Austrittsarbeit wurden dem Handbuch für Chemiker und Physiker von D'Ans und Lax entnommen (45). Da die den Elektronen im Metall zugeführte Energie gerade so gross ist, dass sie den Festkörper verlassen können - die Austrittsenergie beträgt höchstens 1 eV - so wird natürlich bei einer grossen Austrittsarbeit ein geringerer Anteil von Elektronen emittiert. Das ist also bei der Exoemission ebenso wie bei der Glühemission. Auch hier hat wegen der geringen Austrittsenergie der Elektronen die Austrittsarbeit einen grossen Einfluss auf die Emission.

Sekundärelektronen haben eine verhältnismässig grosse Austrittsenergie, sodass die Austrittsarbeit bei diesen keinen wesentlichen Einfluss hat. (46). Allerdings wird bei einem einzelnen Metall die Ausbeute am grössten, wenn die Austrittsarbeit der Oberfläche ein Minimum hat.

Die Funktion $I_g = F(\Phi)$ lässt sich durch die Gleichung

$$I_g = B \cdot e^{-\frac{e_o \cdot \Phi}{E(T)}}$$

darstellen. $e_o \cdot \Phi$ ist die Austrittsarbeit w,

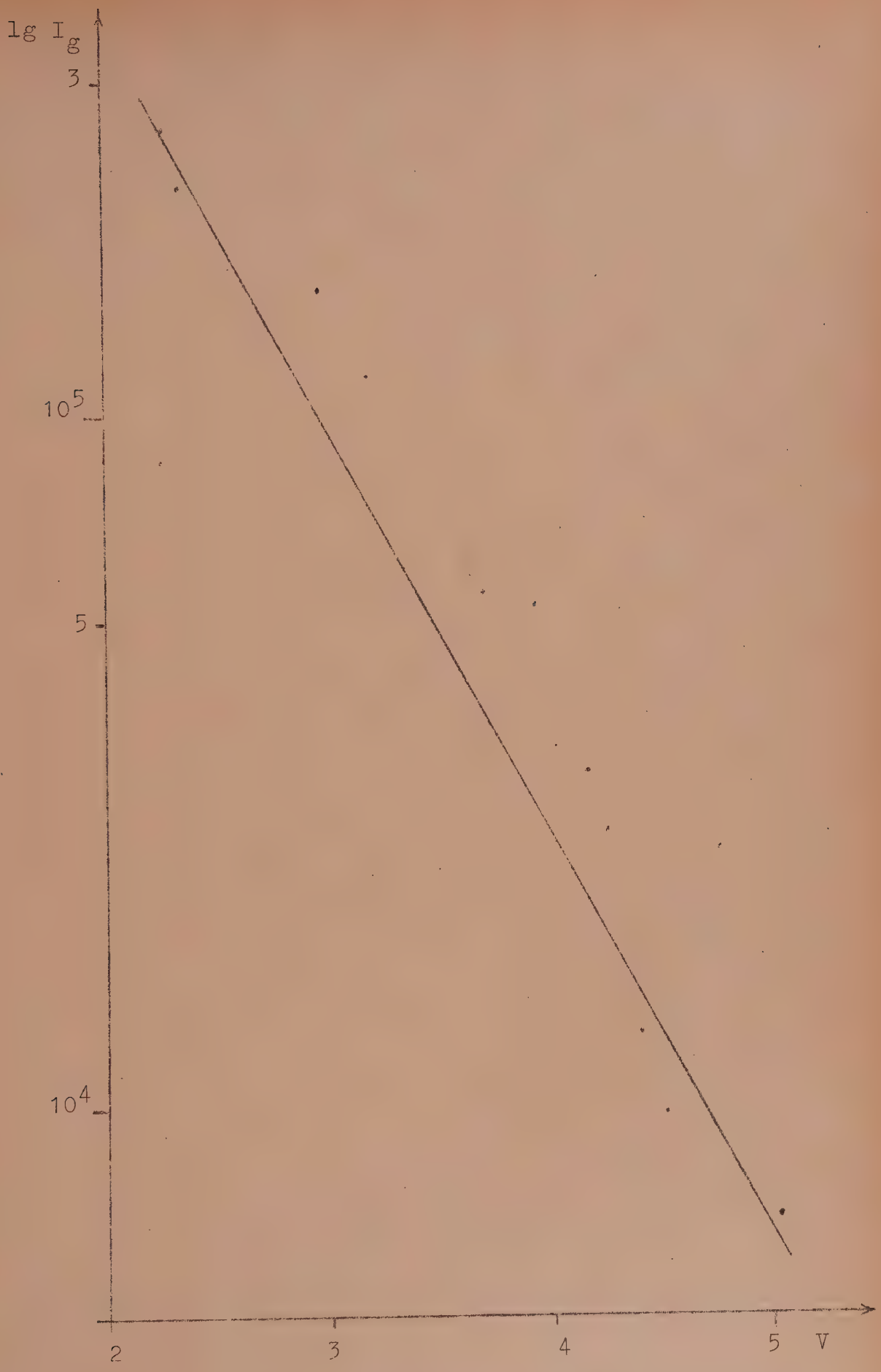


Fig.34 Die Gesamtemission verschiedener Metalle als Funktion des Austrittspotentials .

die für den Emissionsprozess bestimmend ist.

In Figur 34 ist die Gesamtemission in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit dargestellt. Aus dem Anstieg der Geraden in der halblogarithmischen Aufzeichnung ergibt sich E(T). E(T) = o,863 eV ist die Energie, die im statistischen Mittel für die Emission eines angeregten Elektrons aufgebracht wird. Allerdings ist für die Gesamtemission nicht nur die Austrittsarbeit massgebend, sondern auch die Temperatur und die Haftstellendichte, die in dem stoffabhängigen Faktor B enthalten sind. Da die Haftstellendichte aber wieder eine Funktion der Temperatur und der Zeit (2o, 27) ist - sie können beseitigt werden oder abwandern - konnte die Temperaturabhängigkeit der Gesamtemission bei den Messungen an aufgedampften Schichten nicht beobachtet werden. Messungen bei verschiedenen konstanten Temperaturen können an aktivierten Metallen gemacht werden, bei denen sich die Haftstellendichte nicht wesentlich mit der Temperatur ändert.

Von der Elektronenemission bei Überschusshalbleitern mit Donatoren (Haftstellen) ist bekannt, dass in dem Exponenten ausser der Austrittsarbeit w noch der Abstand U zwischen der unteren Grenze des Leitungsbandes und dem Fermi-

Niveau enthalten ist (34, 51). Es ergibt sich dann für die Temperaturabhängigkeit die Richardson'sche Gleichung

$$I = A\,T^2 \cdot e^{-\frac{(w+U)}{kT}},$$

wobei $A\,T^2\,e^{-\frac{(U)}{kT}} = B$ in unserer obigen Gleichung ist. Nach der Elektronentheorie ergibt sich für A der Ausdruck $A = \frac{4\pi e_o m_o k^2}{h^3}$ ($A\ Grad^2\ cm^{-2}$). Der Energieabstand U ist

$$U = \frac{E_H}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{2(2\pi m_o kT)^{3/2}}{h^3 \cdot n_o}.$$

E_H ist die energetische Lage der Haftstellen unter dem Leitungsband, und n_o die Anzahl der Haftstellen. m_o ist die Masse des Elektrons.

5.) Die Exoelektronenemission im Zusammenhang mit der kinetischen Energie der Metallelektronen.

Die Nachemission bei der Phosphoreszenz ist dadurch zu erklären, dass die angeregten Elektronen in Haftstellen gelangen. In allen Oberflächen gibt es Potentialmulden, die als Haftstellen (Fallen) für nicht zu schnelle Elektronen wirken können. Gitterleerstellen und Fremdatome, wie auch Gitterversetzungen und äussere Oberflächen sind immer Stellen unsymmetrischer Potential-Verteilung, die Elektronen und positive Löcher abzufangen vermögen. Die Lebensdauer der angeregten Elektronen in einem Isolatorkristall ist daher durch die Verweilzeit in den Haftstellen gegeben. Ein "gebundenes" Elektron kann wegen der leichteren Energie- und Impuls-Abfuhr schneller in den alten Zustand zurückfallen, da bekanntlich bei Stossvorgängen eine Rekombination ohne Strahlung erfolgen kann.

Diese Energieentwertung ist auch der Grund für die Selbstlöschung der Phosphoreszenz. Zahlreiche in Lösung gut fluoreszierende Stoffe leuchten im festen Zustand nicht. Schon bei geringer Molekülassoziation sinkt oder verschwindet das

Fluoreszenzvermögen. Durch Wechselwirkungen zwischen dem Elektronengas und dem Gitter tritt gleichzeitig eine Energieabgabe an mehrere Gitterschwingungen ein. Nicht nur Haftstellen, sondern auch metastabile Zustände können durch Zusammenstösse ihre Energie an andere Energiestufen abgeben(Rotationsschwingungen, Wärmebewegung). Bei höherer Temperatur ist diese Energieentwertung grösser, weil dann die Verlustvorgänge wirksamer werden (29).

Bei unseren Messungen an aufgedampften Metallschichten hatten wir gefunden, dass die Exoelektronenemission um so geringer ist (Tab. 33), je grösser die kinetische Energie der Elektronen ist. (Denn die kinetische Energie der Metallelektronen ist der Bindungsenergie A_t ungefähr gleichzusetzen (16). Je grösser aber die kinetische Energie der Elektronen ist, um so stärker ist auch die Entwertung der Energie der Haftstellenelektronen. Das heisst, nicht alle angeregten Elektronen gelangen zur Emission, sondern ein Teil verliert durch Vielfachstösse seine Energie an die Umgebung.

Auf Grund dieses Zusammenhanges ist anzunehmen, dass die Post-Exoelektronenemission aus Haftstellen erfolgt, die sich in der Oxydschicht der Metalloberflächen befinden (Kap. II, 3.) .

VI. Der Elektronenaustritt bei Temperaturerhöhung.

1.) Lumineszenz (kaltes Leuchten).

Als Lumineszenz wird jede Art der Lichtemission unterhalb der Glühtemperatur bezeichnet. Durch irgendwelche Prozesse werden Elektronen von den Molekülen getrennt und in energetisch höher gelegene Niveaus gebracht. Fallen sie nun sofort unter Lichtemission in einen energetisch tieferen Zustand zurück, so spricht man von Fluoreszenz. Wenn aber das Elektron zunächst in eine Haftstelle oder einen metastabilen Zustand gelangt, so verweilt es dort eine mehr oder weniger lange Zeit, bis es in den Ausgangszustand für den Emissionssprung gelangt.

Tribolumineszenz tritt auf bei der Zerstörung von Festkörpern. Wenn bei erhöhten Temperaturen, aber noch unter der Glühtemperatur eine Emission auftritt, so spricht man von Thermallumineszenz.

Viele Substanzen lumineszieren, wenn sie durch Strahlung(Photolumineszenz) oder Elektronenbeschuss angeregt werden. Wenn aber für die Lichtaussendung ausser der Anregung noch eine Energiezuführung durch Wärme notwendig ist, nennt man dies Thermolumineszenz. Die Lichtaus-

sendung, die bei manchen chemischen Reaktionen beobachtet wird, nennt man Chemilumineszenz.

Bei reinen Kristallen ist keine Lumineszenz zu beobachten. Es lässt sich zeigen, dass die Lumineszenz ein tiefer liegender Volumeneffekt ist, wogegen die Exoelektronenemission mehr ein Oberflächeneffekt (25). Daher sind auch bei Metallen die Oberflächenzustände in der Oxydschicht und die Haftstellen für den Emissionsprozess ausreichend.

2.) Messung der Glowkurven von Exoelektronen.

Zur Untersuchung der Exoelektronenemission bei stetiger Erhöhung der Temperatur war über dem Schichtträger eine Heizspirale angebracht, mit der die Probe im Rezipienten erwärmt werden konnte.(Fig. 5). Mit dem Heizen wurde aber erst begonnen, wenn die erste zeitlich-ablaufende Emission beendet war. Das hat den Vorteil, dass die Erscheinungen bei der Temperaturerhöhung nicht durch den leicht emittierenden Untergrund von Elektronen verwischt werden. In Figur 35 ist die Emission bei einer erwärmten Zinnschicht wiedergegeben. Sie zeigt zwei Maxima bei 31° C und bei 74° C. Diese Maxima bedeuten allgemein

Temperaturen, bei denen die Energie für den Ablauf einer Anzahl bestimmter Prozesse mit gleicher Aktivierungsenergie aufgebracht wird. Diese Vorgänge können Strukturveränderungen sein, für deren Ablauf eine bestimmte Energie aufgebracht werden muss, oder die gehemmte chemische Adsorption, für die eine Aktivierungsenergie benötigt wird. Es ist aber auch anzunehmen, dass es sich hier um die Emission aus bestimmten Haftstellengruppen handelt (1o), die bereits beim Aufdampfen entstanden und besetzt worden sind, oder die durch strukturelle oder chemische Prozesse besetzt wurden,die exotherm sind.

Sind mehrere Haftstellengruppen vorhanden, für die verschiedene Aktivierungsenergien benötigt werden, so werden die Elektronen aus einer Gruppe emittiert, wenn die für diese Gruppe benötigte Aktivierungsenergie vorhanden ist. Bei linear steigender Temperatur tritt das Maximum für die Emission aus einer Haftstelle bei einer Temperatur T_{max} auf, die etwas niedriger ist als die Temperatur, bei der die Wahrscheinlichkeit für die Befreiung eines Elektrons pro Sekunde = 1 ist. Die Geschwindigkeit der Erwärmung ist hierbei von geringem Einfluss (41). Die thermische Aktivierungsenergie E_A (T) ergibt sich dann in guter Näherung zu

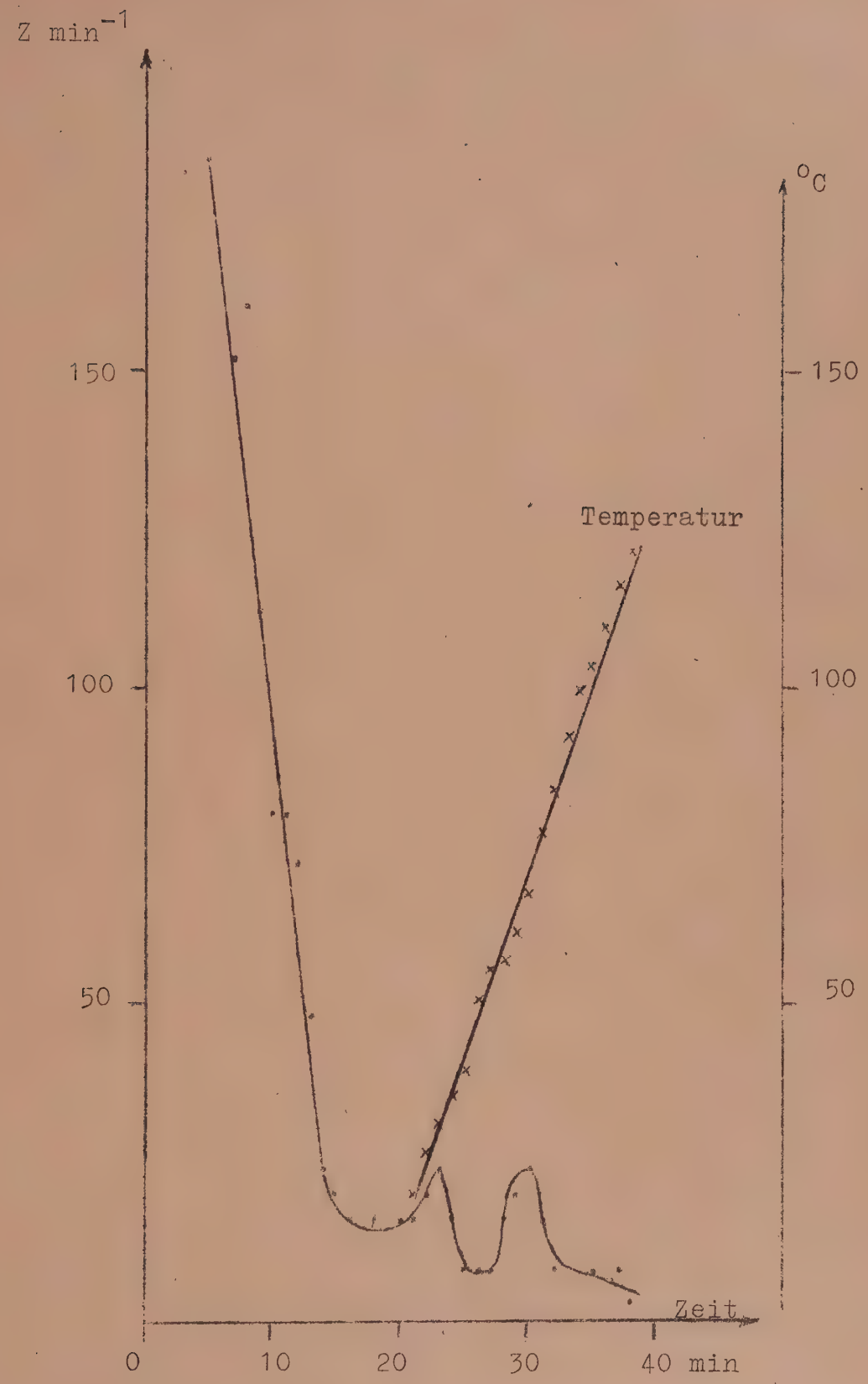
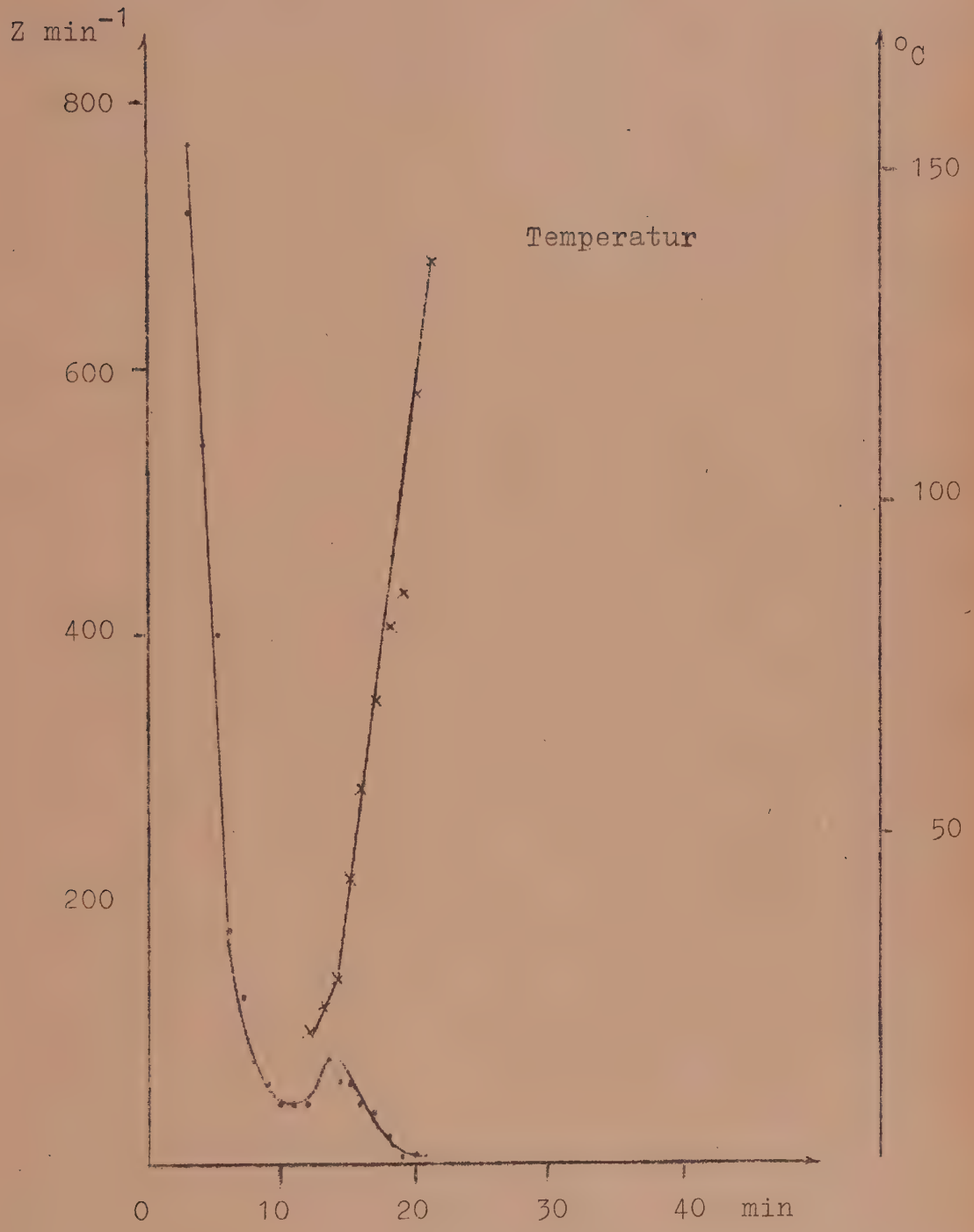


Fig.35 Glowkurve einer aufgedampften Zinnschicht nach dem hauptsächlichen zeitlichen Abklingen.

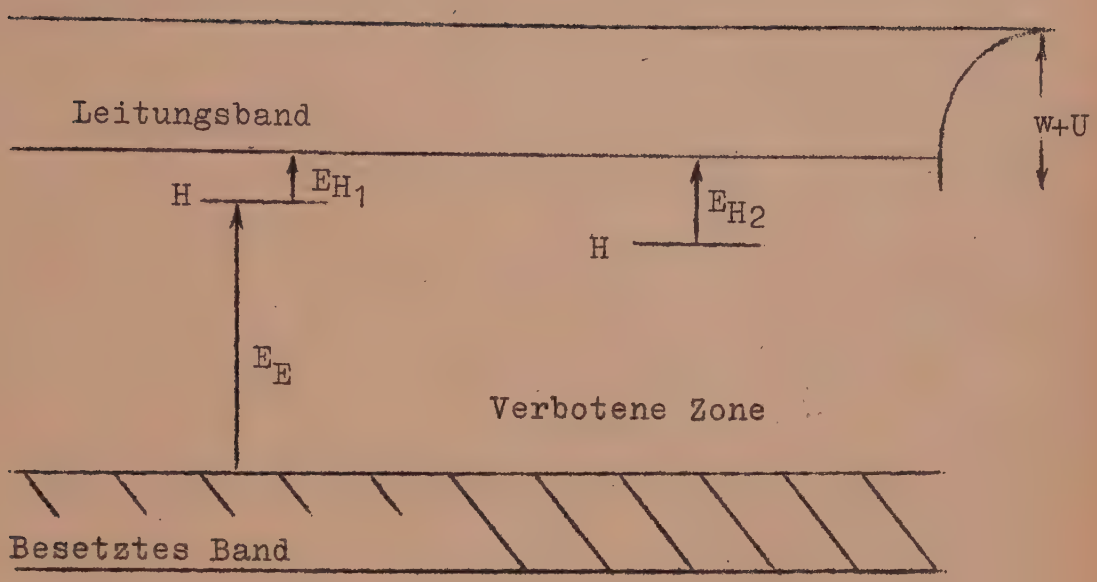


Figur 36 Glowkurve einer aufgedamften Goldschicht nach dem ersten zeitlichen Abklingen .

E_A (T) - 25 k T_{max} . Damit lässt sich also die Aktivierungsenergie einer Haftstellengruppe berechnen. Für Zinn ergeben sich danach aus den Maxima zwei Haftstellengruppen mit den Aktivierungsenergien E_{A_1} = o,65 eV und E_{A_2} = o,74 eV. Bei Gold (Figur 36) ist ein Maximum bei linearer Temperaturerhöhung zu beobachten, aus dem eine Haftstellengruppe mit E_A' = o,66 eV berechnet wurde.

Wir haben also zu unterscheiden zwischen dem Prozess, der die Energie für die Anregung der Elektronen liefert und zwischen dem Emissionsvorgang über die Haftstellen. Das kann durch ein Bändermodell (Figur 37) gut verständlich gemacht werden. Die Elektronen befinden sich in einer Oxydschicht, die ein Halbleiter ist, in dem vollbesetzten Band. Wird einem Elektron durch einen exothermen Prozess Anregungsenergie E_E zugeführt, so gelangt es in eine höher gelegene Haftstelle H. Aus dieser kann es durch eine weitere Energiezuführung (E_A) in das Leitungsband kommen und dann emittieren.

Bei gleichzeitiger Messung der Exoelektronenemission und der Lumineszenz wurde beobachtet, dass beide die gleiche Aktivierungsenergie E_A haben (5o). Daraus lässt sich schliessen,



Bändermodell der Energieniveaus von Haftstellen für Elektronen.

Figur 37

E_E = Anregungsenergie

E_H = Haftstellenenergie

H = Haftstellen

w = Austrittsarbeit

dass die Exoemission und die Lumineszenz aus den gleichen Haftstellengruppen erfolgen. Bei Entleerung dieser Haftstellen durch Zuführung der Aktivierungsenergie kehrt ein Teil der Elektronen unter Strahlungsemission in den Grundzustand zurück, und ein anderer Teil gelangt in das Leitungsband und emittiert.

Da die Exoelektronenemission ein Oberflächeneffekt ist, werden die Haftstellen für die Exoemission weitgehend durch Oberflächenzustände realisiert (49). Diese Oberflächenzustände sind lokalisiert und liegen in der verbotenen Zone zwischen dem besetzten Band und dem Leitfähigkeitsband.(Die Anzahl der Oberflächenzustände ist so gross wie die Zahl der Oberflächenatome.)Die Oberflächenzustände können durch Unregelmässigkeiten an der Oberfläche und Fremdatome entstehen.

3.) Überblick über die energetischen Vorgänge bei der Exoelektronenemission.

Abschliessend sollen noch einmal die energetischen Vorgänge bei den verschiedenen Arten der Exoemission diskutiert werden.Hierbei ist es teilweise notwendig,den energieliefernden Prozess und den Emissionsmechanismus zu unterscheiden.

Zunächst wird den Elektronen im besetzten Band (oder auch im Leitungsband) durch einen exothermen Prozess (z.B. Erholung,Chemisorption) oder durch Behandlung(z.B.Bestrahlung,Stoss) Energie zugeführt (s.Tabelle 38).Sie können dann sofort emittieren,oder sie gelangen in Haftstellen,das heisst angeregte Zustände.Dabei wird die zugeführte Energie gespeichert.Diese gespeicherte Energie kann durch Stoss oder Wärmebewegung anderweitig abgeführt,das heisst für den Emissionsprozess entwertet werden.Ist das nicht der Fall,so können die Elektronen bei weiterer Energiezuführung in das Leitungsband gelangen. Es muss also eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden (Wärmebewegung,Stimulation),ebenso wie bei den exothermen Prozessen (Erholung,Chemi - sorption),die gehemmt verlaufen,und daher auch eine Nachemission hervorrufen können.Über das Leitungsband können die Elektronen(eventuell bei weiterer Energiezuführung (41) emittieren, oder sie fallen unter der Emission von Licht - quanten in tiefere Energiezustände zurück .

Energie	Vorgang
Energie-Zuführung	Exothermer Prozess Behandlung, Anregung (Induktion)
Energie-Speicherung	Haftstellen (Energiereichere Zustände) Gehemmte Prozesse
Energie-Entwertung	Stoss, Wärmebewegung Strahlungslose Übergänge
Energie-Zuführung (Aktivierungsenergie)	Wärmebewegung Stimulation (Strahlung, Temperatur)
Energie-Verbrauch	Elektronenemission Lichtemission

Energetische Vorgänge bei der Exoemission

Tabelle 38

(Darstellung des Verfassers)

VII. Die Austrittsenergie der Exoelektronen und ihre Energieverteilung.

Kramer hat die aus einer geschmirgelten Aluminiumwalze austretenden Teilchen o,2 sec. nach der Behandlung mit dem Auffänger eines Elektrometers abgetastet. Er erhält dann einen Emissionsstrom von ungefähr 10^{-13} Amp cm^{-2}. Hat der Auffänger ein negatives Potential, so nimmt er keine Teilchen auf (2). Erst wenn das Potential positiv wird, steigt die Stromstärke bei + 1 Volt sehr stark an, um bei 3,5 Volt Saugspannung den maximalen Wert zu erreichen. Daraus konnte Kramer schliessen, dass es sich bei der Emission aus geschmirgelten Oberflächen im wesentlichen um Elektronen handelt.

In Figur 39 ist von uns die Energieverteilung der Exoelektronen analysiert worden. Die auf der Abszisse angegebene Auffängerspannung ist ein Maß für die Austrittsenergie der Elektronen, die mit einer bestimmten Intensität emittiert werden. Je positiver die Spannung ist, um so kleiner ist die Energie der bei dieser Spannung gerade an den Auffänger gelangenden Elektronen; die meisten kommen bei einer Saugspannung von 1,5 V an den Auffänger. Dass sie erst bei einer solchen Saugspannung bis zum Auffänger durchkommen, ist dadurch

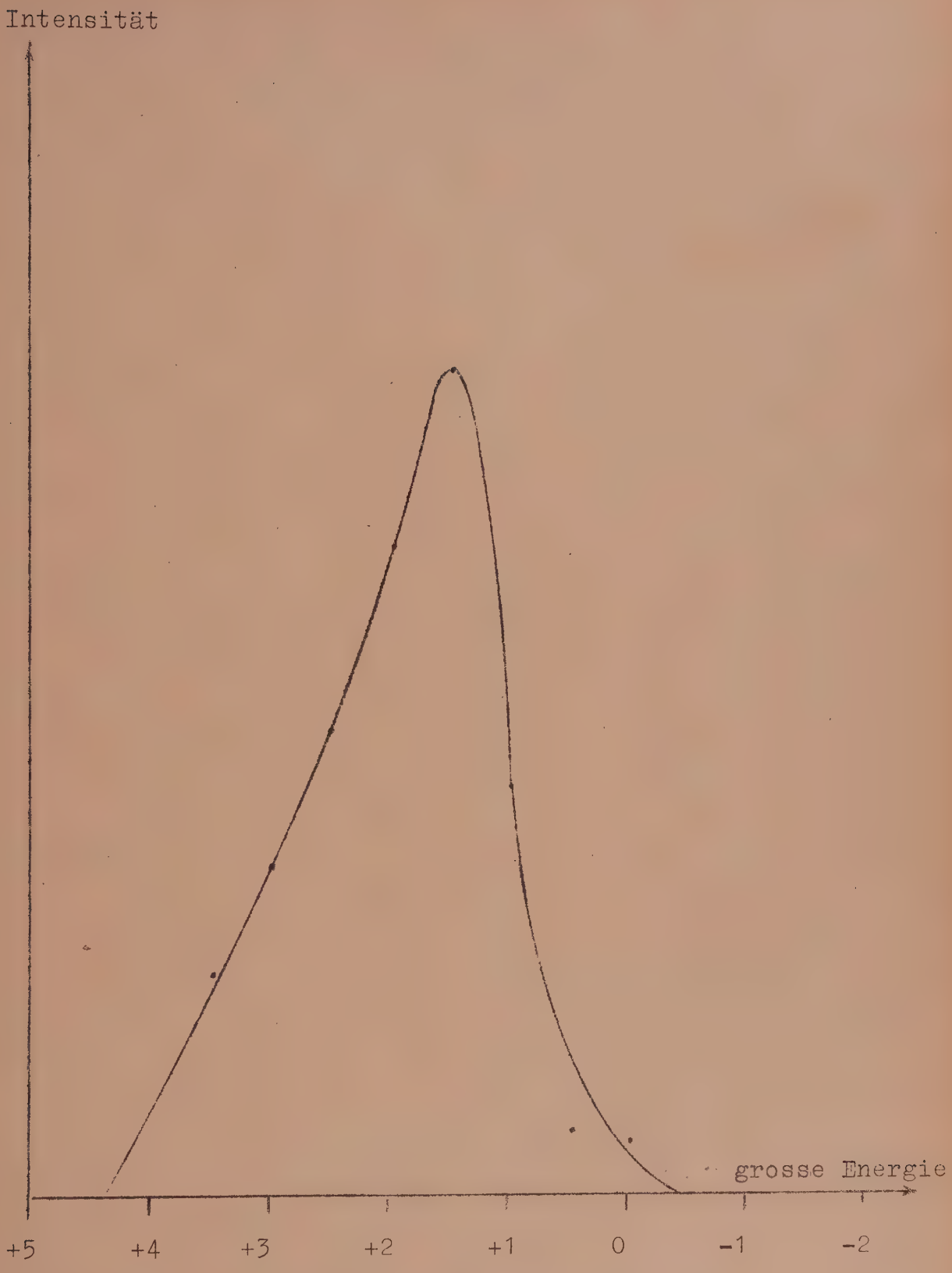


Fig.39 Energieverteilung bei den Exoelektronen von geschmirgeltem Aluminium.

(Messung von Kramer, Analyse durch den Verfasser)

zu erklären, dass sich an der Oberfläche der Probe eine Raumladungswolke der Elektronen ausbildet, deren Spannung durch die Saugspannung überwunden werden muss (9). Wir können also auf Grund dieser Überlegungen nur sagen, dass die Energie der Exoelektronen wahrscheinlich kleiner als 1 eV ist. Das Kontaktpotential zwischen der Probe und dem Auffänger, das nicht angegeben war, wäre auch noch als Korrekturwert zu berücksichtigen.

Die Energie der Exoelektronen zeigt eine ähnliche Verteilung (Figur 39) wie die der Sekundärelektronen (19) und der Glühelektronen (2). Nimmt man an, dass die Exoelektronen in den Haftstellen ihre Aktivierungs- und Austrittsenergie aus der normalen Wärmebewegung erhalten, so handelt es sich ja bei der Exoemission um eine "Glühemission" bei tieferen Temperaturen.

Im Kurvenverlauf der Energieverteilung ist eine Erweiterung der Intensität zu kleineren Energien hin zu sehen. Diese langsameren Elektronen haben durch Stösse mit Atomen einen Teil ihrer Energie verloren.

VIII. Zusammenfassung.

Wir hatten uns vorgenommen, Messungen der Elektronenemission bei verschiedenen Metallen zu machen, und ihren Zusammenhang mit den Stoffwerten und bei Temperaturerhöhungen zu untersuchen.

Es wurde eine Versuchsapparatur beschrieben, in der die langsame Exoelektronenemission aus gefeilten Metalloberflächen und aus aufgedampften Schichten mit einem offenen Spitzenzähler beobachtet werden konnte. Die durch die emittierten Elektronen ausgelösten Impulse wurden mit einem elektronischen Zähluntersetzer registriert. In der Vakuumanlage, in der die Messungen vorgenommen wurden, war eine Vorrichtung für das Verdampfen von Metallen eingebaut. So konnte auch die Exoemission aus aufgedampften Schichten untersucht werden.

Bei Metalloberlächen ist nach einem Feilen eine Elektronenemission zu beobachten, die mit der Zeit exponentiell abklingt. Die Nachemission ist auf gehemmte Prozesse zurückzuführen, bei deren Ablauf Energie frei wird. Diese Prozesse sind die Erholung von Gitterstörungen und die erneute Chemisorption der behandelten Oberflächen. Es können aber schon durch die mechanische Reibung Elektronen in hochgelegene Energie-Niveaus ge-

kommen sein, aus denen sie mit der Zeit austreten. - Bei der Erwärmung einer Eisenprobe nach dem ersten zeitlichen Abklingen der Emission konnte bei einer bestimmten Temperatur der von Kramer bereits erwähnte neue Anstieg der Exoemission beobachtet werden. Diesen Anstieg kann man durch das Aufschliessen von Aktivierungszentren deuten.

Bei frisch aufgedampften Schichten ist ebenfalls eine Postelektronenemission festzustellen. Die hierbei beobachtete Emission ist allgemein durch den Ablauf von aktivierten Prozessen bedingt. Es tritt eine Kristallisation und eine Chemisorption an der Schicht auf. Auch kommen bereits beim Aufdampfen einige Elektronen in hochgelegene Energie-Niveaus, aus denen sie dann emittieren können. Die Exoemission wurde bei verschiedenen Metallen gemessen. Bei der Erwärmung von Proben zeigen sich diskrete Maxima der Emission, die auf das Vorhandensein von Haftstellen-Gruppen mit bestimmten Aktivierungsenergien schliessen lassen. Die Gesamtemission I_g der Exoelektronen ist bei gleichen Vorbedingungen als konstant anzusehen. Es konnte festgestellt werden, dass die Gesamtemission um so grösser ist, je kleiner die Austrittsarbeit eines Metalles ist. Vom Verfasser konnte hierfür folgende Beziehung aufgestellt werden:

$$I_g = B \cdot e^{-\frac{e_o \cdot \Phi}{E\,(T)}}$$

e_o ist die Ladung des Elektrons, Φ ist das Austrittspotential der Metalle und E (T) ist die thermische Energie, die im Mittel für die Emission eines Elektrons aufgebracht wird. - Die obige Gleichung ist verständlich , da bei kleiner Austrittsarbeit ein Elektron, das nur eine geringe Energie hat, leichter austreten kann. Die Exoemission hat eine ebenso kleine Energie wie die Glühemission, bei der ebenfalls die Abhängigkeit von der Austrittsarbeit bekannt ist. - Die Energie der austretenden Exoelektronen ist ungefähr o,1 - o,5 eV. Ihre Energieverteilung ist der bei den Sekundärelektronen ähnlich.

Die Emission bei Metallen, die eine grosse Bindungsenergie $_{At}$ und damit (16) eine grosse kinetische Elektronenenergie haben, ist kleiner. Es ist anzunehmen, dass bei diesen durch Selbstlöschung ein Teil der angeregten Elektronenzustände entwertet wird.

Die Exoemission aus behandelten Metallen besteht nicht nur aus Elektronen, sondern besonders bei aufgedampften Schichten und bei chemischer Adsorption werden auch Ionen emittiert.

IX. Literaturverzeichnis

1.) Kutzner,W. Über die Geigersche Zählkammer
Zeitschr.f.Physik 23,117(1923)

2.) Kramer,J. Der metallische Zustand
Göttingen 1950,Vandenhoek & Ruprecht

3.) Brandenberger,E. Allgemeine Metallkunde
Basel 1952 , Reinhardt-Verlag

4.) Haxel,O., Houtermans,F.G. und Seeger,K. Die Elektronenemission von Metalloberflächen als Nachwirkung einer mechanischen Bearbeitung oder Glimmentladung.
Zeitschr.f.Physik 130,109(1951)

5.) Haber,F. und Just,G. Annalen der Physik
30,411(1909)

6.) Denisoff,A.K. Richardson,O.W. The emission of Electrons under the Influence of chemical Action.
Proc.Roy.Soc. (A) 132,22 (1931)

7.) Lintner,K. u. Schmid,E. Über eine Kaltelektronenemission metallischer Oberflächen .
Zeitschr.f.Metallkunde 45,276 (1954)

8.) Bruna,O.,Lintner,K.,Müller,H und Schmid,E. Einige Versuche zu den Kramer'schen Exoelektronen.
Zeitschr.f.Physik 136,605 (1954)

9.) Paproth,H. , Rathje,W. und Stranski,I.N. Elektronenemission einer Silberoberfläche unter Einwirkung von Joddampf
Zeitschr.f.Elektrochemie 56,409 (1952)

10.) Nassenstein,H. Die Elektronenemission von Festkörperoberflächen nach mechanischer Bearbeitung und Bestrahlung.
Die Naturwissenschaften 41,329 (1954)

11.) Croon,H. Diplomarbeit ,Saarbrücken 1954

12.) Kramer,J. Oberflächenuntersuchung an Metallen und Nichtmetalle mit Exo-und Photo-Elektronen . Zeitschr.f.Physik 133,629 (1952)

13.) Kramer,J. Metalloberfläche 9,1 (1955)

14.) Brunauer,St. Physical Adsorption , London 1943 Oxford University Press

15.) Masing,G. Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde Berlin 1950,Springer-Verlag

16.) Eucken,A. Lehrbuch der chemischen Physik Bd.II Leipzig 1949,Akad.Verlagsgesellschaft

17.) Briegleb,G. Zwischenmolekulare Kräfte und Molekül-Struktur , Stuttgart 1937,Enke-Verlag

18.) Richter,H. und Fıerst,O. Das amorphe Germanium Zeitschr.F.Naturf. 6A , 38 (1951)

19.) Busch,H. Messung der Energieverteilung von Sekundärelektronen. Anal.Univers.Sarav. 3 , 29 (1954)

20.) Schaetti,N. Beeinflussung der Charakteristik einer Cs-Sb-Photokathode durch Zusatz fremder Elemente . Zeitschr.angew.Math.Physik 4,449(1953)

21.) Apker,Taft und Dickey Journal of the optical Society of America (IOSA) 43 , 78 (1953)

22.) Seeger,K. Zur verzögerten Elektronenemission von Metallen. Die Naturwissenschaften 42 ,66 (1955)

23.) Mott,N.F. und Gurney,R.W. Electronic Processes in Ionic Crystals Oxford 1950 , Oxford University Press

24.) Dobrinsky,P. u. Hinrichs,H. Über die Lumineszenz von NaCl-Ag . Zeitschr.f.Naturforsch. 10 A,620 (1955)

25.) Gourgé,G. und Hanle,W. Neue Eregbnisse über Exoelektronen - Emission an Nichtmetallen Acta Physica Austriaca 10 , 427 (1957)

26.) Lintner,K. u. Schmid,E. Über eine Kaltelektronenemission metallischer Oberflächen(Exoelektronen) Metallkunde 45 , 276 (1954)

27.) Bohun,A. Zur Frage des Elementarmechanismus der kalten Elektronenemission bei Festkörpern Acta Physica Austriaca 10 , 353 (1957)

28.) Ueta,M. und Känzig,W. Generation of Electron Traps by plastic Flow in Alkali Halides Physical Review 97 , 1591 (1955)

29.) Bandow,F. Lumineszenz , Stuttgart 1955 Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft

30.) Hauffe,K. Reaktionen in und an festen Stoffen Berlin 1955 , Springer-Verlag

31.) Schmid,E. Verfolgung von Zustandsdiagrammen mit Hilfe der Exoelektronen Österr.Akademie d.Wiss. 11,207 (1955)

32.) Gobrecht,H. u. Barsch,G. Strahlung frisch aufgedampfter Metall-und Salzschichten Zeitschr.f.Physik 132 , 129 (1952)

33.) Götzenberger,A. Über die Kristallisation aufgedampfter Antimonschichten . Zeitschr.f.Physik 142,182 (1955)

34.) Finkelnburg,W. Einführung in die Atomphysik Heidelberg 1954 , Springer-Verlag

35.) Spenke,E. Elektronische Halbleiter Berlin 1955 , Springer-Verlag

36.) Hohn,H. , Bildstein,H. Amminger-Schlager,T. und Einhaus,H.W. Die Elektronenemission kaltflüssiger Metalltröpfchen Acta Physica Austriaca 10 , 365 (1957)

37.) Roubinek,F. u. Seidl,R. Über die Emission negativer Teilchen... Czechosl.Journ.Phys. 2,84 (1953)

38.) Lintner,K. — Acta Physica Austriaca 10,315 (1957)

39.) Lohff,K. und Raether,H. — Die Naturwissenschaften 42 , 66 (1955)

40.) Grimm,H.G. und Wolff,H. — Handbuch der Physik,Band 24,2 Berlin 1933 , Springer-Verlag

41.) Nassenstein,H. — Die Elektronenemission von Festkörper-Oberflächen nach mechanischer Bearbeitung und Bestrahlung . Zeitschr.f.Naturf. 10A ,944 (1955)

42.) Lintner,K. u. Schmid,E. — Acta Physica Austriaca 10 , 313(1957)

43.) Halla,F. — Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe Leipzig 1939 , Verlag von J.A.Barth

44.) Röhrdanz,K. u. Ulmer,K. — Die Emission negativer Ionen bei Einwirkung von Chlormolekülen auf Caesium-Oberflächen . Zeitschr.f. Physik 149,432 (1957)

45.) D'Ans,J. und Lax,E. — Taschenbuch für Chemiker und Physiker Berlin 1949 , Springer-Verlag

46.) Kollath,R. — Handbuch der Physik , Band 21 Berlin 1956 , Springer-Verlag

47.) de Boer Bruining — Physica 6 , 941 (1939)

48.) Riezler,W. — Einführung in die Kernphysik Berlin 1950 , Hermann Hübener Verlag

49.) Bardeen,J. — Surface States and Rectification at a Metal-Semiconductor Contact Physical Review , 71,717 (1947)

50.) Lepper,J. — Zusammenhang von Elektronenemission u.Lumineszenz bei angeregten Metallen Zeitschr.f. Naturf. 10A,47 (1955)

51.) Goudet,G. et Meuleau,C. — Les Semiconducteurs Paris 1957 , Edition Eyrolles